

Systematische Untersuchungen zu
Korrosionsprozessen an Feuerfestmaterialien
in Müll- und Biomasseverbrennungsanlagen
und Einsatzmöglichkeiten von Additiven als
Korrosionsinhibitoren

*Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität
München*

vorgelegt von

Jan Pawlowski

September 2007

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K.T. Fehr

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. M. Faulstich, TU München

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 2008

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind folgende Veröffentlichungen erschienen:

- Pawlowski, J., Fehr, K. T. & Faulstich, M. (2006). Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von nitridgebundenen SiC-Platten in Müll- und Biomasseverbrennungsanlagen. Müll und Abfall 8: 434 - 440.
- Fehr, K. T., Pawlowski, J. & Faulstich, M. (2006). Korrosionsschutz im Feuerfestbereich. Verfahren & Werkstoffe für die Energietechnik: Band 2: Korrosion in Anlagen zur regenerativen Energieerzeugung. Editor: Faulstich, M. & Bendix, D.

Danksagung

Meinem Betreuer an der Universität Prof. Dr. K.T. Fehr gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit und Unterstützung diese Arbeit anzufertigen. Ich bedanke mich auch bei Prof. Dr.-Ing. M. Faulstich für seine Anregungen und für die Möglichkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am ATZ Entwicklungszentrum tätig zu sein.

Bei allen Mitarbeitern und Kollegen des ATZ bedanke ich mich für die Zusammenarbeit und Unterstützung.

Der Sektion Mineralogie, Petrologie und Geochemie unter Prof. Dr. D.B. Dingwell möchte ich recht herzlich für die Bereitstellung der Räumlichkeiten und Geräte danken.

Auch schulde ich allen Betreibern und Mitarbeitern der Anlagen, die mir Probenmaterial und Information bereitstellten, besonderen Dank. Erwähnt sei hier auch die Firma Jünger & Gräter.

Für die große Auswahl an bereitgestellten Proben bedanke ich mich bei dem Leiter der Staatssammlung Dr. R. Hochleitner.

Bei den wissenschaftlichen Mitarbeitern möchte ich mich speziell bei Alexandra, Soraya, Kai und Alex für die Diskussionen, Anregungen, aber auch Ablenkungen bedanken.

Ein Dankeschön auch an die Leute, die meine Probenpräparation oder Analysen durchgeführt haben, und allen anderen, die mir sonstige Unterstützung entgegen gebracht haben.

Die Finanzierung der Arbeit ermöglichte das Bayerische Staatsministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie.

Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Familie, die mir meinen Weg so ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	IV
SUMMARY.....	VI
1 PROBLEM UND ZIELSETZUNG	1
2 ANLAGENTECHNIK UND BETRIEBSWEISE	4
2.1 Müllverbrennung.....	4
2.2 Biomasseverbrennung.....	8
3 STAND DES WISSENS.....	9
3.1 Korrosion in Verbrennungsanlagen	9
3.1.1 Verzunderung	10
3.1.2 Initialkorrosion	11
3.1.3 Hochtemperatur-Chlor-Korrosion.....	11
3.1.4 Korrosion durch Salzschnmelzen	12
3.2 Korrosionsschutz.....	14
3.2.1 Feuerfestmaterialien in Verbrennungsanlagen.....	15
3.2.2 Additive als Korrosionsinhibitoren.....	17
4 ANALYSEMETHODEN	19
4.1 Physikalische Parameter.....	19
4.1.1 Porositätsmessungen.....	19
4.1.2 Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode	20
4.1.3 Simultane Thermoanalyse (STA)	20
4.2 Phasenanalytische, chemische und optische Analysen	21
4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	21
4.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	22
4.2.3 Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)	22
4.2.4 Elektronenstrahlmikrosonde (EMS)	23
4.2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	25
5 EXPERIMENTELLES	26
5.1 Versuche an Feuerfestmaterialien.....	26
5.1.1 Oxidationsverhalten von Feuerfestmaterialien	26
5.1.2 Feuerfestmaterialien mit alkalienreichem Belag.....	26

5.2	Stabilitätsversuche von Additiven in rauchgasähnlicher Atmosphäre	27
5.2.1	Statische Versuche im geschlossenen System	27
5.2.2	Dynamische Versuche im offenen System	28
5.2.2.1	Versuchsanordnung 1	28
5.2.2.2	Optimierte Versuchsanordnung 2	29

6 ERGEBNISSE – KORROSIONSPROZESSE IM SYSTEM FEUERFESTMATERIAL-RAUCHGAS 30

6.1	Vergleich von Platten aus drei unterschiedlichen Anlagen - Alkalienkorrosion	30
6.1.1	Probenherkunft	30
6.1.2	Chemische Zusammensetzung der Proben	30
6.1.3	Experimente an Referenzplatte	39
6.1.3.1	Oxidation der Referenzplatte	39
6.1.3.2	Verhalten der Referenzplatte mit alkalienreichem Belag	42
6.1.4	Physikalische Parameter der Proben	44
6.2	Beispiele weiterer Korrosionsprozesse.....	44
6.2.1	Feuerfester Beton	45
6.2.2	SiC-Stampfmasse	47
6.2.3	Nitridgebundene SiC-Platte	49
6.3	Ablagerungen auf Feuerfestmaterialien	50
6.3.1	Beläge auf der Rauchgas zugewandten Feuerfestoberseite in MVAs	50
6.3.1.1	Melilithgruppe	52
6.3.1.2	Franklinit	57
6.3.2	Beläge auf den Rückseiten von Feuerfestplatten in MVAs	57
6.3.3	Beläge in Biomasseverbrennungsanlagen	59
6.3.4	Schlackeablagerungen	62

7 DISKUSSION – KORROSIONSPROZESSE IM SYSTEM FEUERFESTMATERIAL-RAUCHGAS 68

7.1	Oxidative Prozesse in Feuerfestmaterial	68
7.2	Eindringen des Rauchgases in Feuerfestmaterial.....	71
7.3	Unterschiedliche Prozesse an vergleichbarem Feuerfestmaterial in verschiedenen Anlagen 72	
7.3.1	Grundlagen der Alkalienkorrosion	73
7.3.2	Beispiel einer starken Alkalienkorrosion in Biomasseverbrennungsanlage	74
7.3.3	Verhalten vergleichbarer Materialien in MVAs	75
7.4	Beläge in Verbrennungsanlagen.....	77
7.4.1	Schlacke auf Feuerfestmaterial	77
7.4.2	Versinterte Beläge auf Feuerfestmaterial	78
7.5	Fazit: Korrosionsprozesse im System Feuerfestmaterial-Rauchgas	79

8	ERGEBNISSE – KORROSIONSSCHUTZ DURCH EINSATZ VON ADDITIVEN.....	81
8.1	Fixierung von Zink in Hardystonit	81
8.1.1	Auswahl des Additivs 1 und Additivs 2	81
8.1.2	Statische Versuche im geschlossenem System	82
8.1.2.1	Verwendung von Additiv 1	82
8.1.2.2	Verwendung von Additiv 2	84
8.1.3	Dynamische Versuche im offenem System	84
8.1.3.1	Versuchsanordnung 1 mit Additive 1 bzw. 2	84
8.1.3.2	Optimierte Versuchsanordnung 2 mit Additiv 2	94
8.2	Fixierung von Chlor und Schwefel in Speichermineralien	97
8.2.1	Cancrinit-Sodalith-Gruppe.....	97
8.2.2	Ergebnisse ausgewählter natürlicher Speichermineralien der Cancrinit-Sodalith-Gruppe	99
8.2.2.1	Chemische Analyse	100
8.2.2.2	Thermodynamisches Verhalten	101
9	DISKUSSION – KORROSIONSSCHUTZ DURCH EINSATZ VON ADDITIVEN.....	106
9.1	Reduzierung der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion und der Salzschmelzenkorrosion....	106
9.1.1	Korrosionsschutz durch gezielte Hardystonitbildung	106
9.1.1.1	Abschätzung der Menge an benötigtem Additiv	107
9.1.1.2	Zusätzliches Potential durch Additivzugabe	108
9.1.2	Korrosionsschutz durch Bildung von Mineralien der Cancrinit-Sodalith-Gruppe.....	108
9.2	Reduzierung der Alkalienkorrosion	110
9.3	Fazit: Korrosionsschutz durch Einsatz von Additiven.....	111
10	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	112
11	LITERATURVERZEICHNIS	113
12	ANHANG.....	120

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden systematisch Korrosionsmechanismen an Feuerfestmaterialien aus dem Feuerraum aus mehreren Müllverbrennungsanlagen und einer Biomasseverbrennungsanlage untersucht.

Der zweite Schwerpunkt liegt bei dem Einsatz von Additiven um Korrosionsprozesse zu reduzieren. Dazu werden Laborexperimente durchgeführt.

Korrosion in thermischen Verbrennungsanlagen stellt ein z.T. gravierendes Problem für die Anlagenbetreiber dar. Speziell in Müllverbrennungsanlagen mit dem bei der Verbrennung entstehenden korrosiven Rauchgas, aber auch in Biomasseverbrennungsanlagen, führen Korrosionsschäden zu hohen Stillstand- und Reparaturkosten.

Unabhängig von Anlage, Feuerfestmaterial und Brennstoff kann bei den Müllverbrennungsanlagen eine Infiltration des Rauchgases in das Feuerfestmaterial bis hin zur Rückseite nachgewiesen werden.

Ein Vergleich von identischen nitridisch (Si-Al-O-N) gebundenen SiC-Platten aus Müll- und einer Biomasseverbrennungsanlage deuten abhängig vom Brennstoff auf unterschiedlich stark ausgebildete Korrosionsmechanismen. Eine unterschiedlich stark ausgeprägte Oxidation der Bindemittelmatrix unter Freisetzung des Stickstoffs findet statt. Auch eine Aufschmelzung des Materials ist zu beobachten. Speziell in Biomasseverbrennungsanlagen mit einem durch den Brennstoff bedingten hohen Alkaliengehalt im Rauchgas, ist der Korrosionsmechanismus der Alkalienkorrosion anzutreffen. Dabei reagieren die Alkalien mit der nitridischen Bindemittelmatrix. Dadurch ist das Feuerfestmaterial einem starken korrosiven Angriff ausgesetzt. Weitere Faktoren, die diese korrosive Zersetzung beschleunigen können, sind neben einer hohen Freisetzung an Alkalien auch ein erhöhter Wassergehalt des Brennstoffes. Durchgeführte Experimente an Referenzmaterial zeigen die Anfälligkeit von Al-haltigen nitridischen Bindungen gegenüber alkalischen Belägen und einem Rauchgas mit hoher Alkalienkonzentration bei hohen Temperaturen und sind in Übereinstimmung mit anderen Veröffentlichungen.

Die untersuchten Feuerfestmaterialien aus unterschiedlichen Grundmaterialien und mit verschiedenen Methoden der Befestigung zeigen weitgehend eine ausreichend große Porosität, wodurch das korrosive Rauchgas in das Feuerfestmaterial infiltriert. Dabei kann es, abhängig von Temperatur und Konzentration, mit dem Feuerfestmaterial reagieren und sich einzelne Elemente ablagern. Dadurch bilden sich z.B. kristalline Phasen wie Spinelle, Sulfate oder Chloride und amorphe Phasen in dem Feuerfestmaterial und zerstören das ursprüngliche Gefüge. Andererseits können auf diesen Weg korrosive Gasphasen, wie ZnCl_2 , durch das Material bis zu den metallischen Komponenten vordringen. Dort können dann Korrosionsprozesse starten

und die metallischen Komponenten zerstören. In den Oberflächen nahen Poren von SiC-Platten sind Silikatphasen wie Zn-reiche Melilithe vorhanden. Das Vorhandensein und die Verteilung bestimmter Phasen und Elemente kann lokal in dem Feuerfestmaterial sehr stark variieren.

In dem fest mit dem Feuerfestmaterialien versinterten Belag auf der Rauchgas zugewandten Seite des Feuerfestmaterials findet man häufig Mischkristalle der Melilithe-Reihe. Diese auf dem Feuerfestmaterial gebildeten Melilithe haben z.T. abhängig von ihrer Position unterschiedliche Zusammensetzungen. Zum Teil sind sie sehr Zink reich und man findet auch das Zn-haltige Endglied Hardystonit.

Die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen des Probenmaterials zeigen, dass Zn-reiche Gasphasen, wie das vorhandene ZnCl_2 , auf der Oberseite und im Feuerfestmaterial zu Melilithe reagieren, wobei das korrosive Element Chlor nahe metallischer Bauteile freigesetzt wird. Ein möglicher Schritt die chlorinduzierte Korrosion an Metallteilen zu reduzieren wäre eine Bildung von Hardystonit aus ZnCl_2 , welches im Rauchgas vorliegt, mit einem geeigneten Additiv schon im Rauchgas nahe des Bereiches der Verbrennung. Dadurch würde das korrosive Element Chlor nicht bei den metallischen Bauteilen freigesetzt, wo es Korrosionsprozesse aktivieren kann, sondern schon früh im Rauchgas. Dort kann es zu weniger korrosiv wirkenden Phasen - wie HCl - reagieren. Im zweiten Teil dieser Arbeit werden potenzielle Additive auf deren Thermodynamik und Kinetik experimentell überprüft.

Versuche mit einem möglichen Additiv aus Wollastonit und einem aus einer Calcit-Quarz-Mischung und einem simulierten Rauchgas mit einem hohen Gehalt an ZnCl_2 wurden durchgeführt. Die verschiedenen Laborexperimente wurden erfolgreich durchgeführt. Die sehr schnelle und spontane Bildung von Hardystonit durch die Reaktion des gewählten Additivs mit der Gasphase ZnCl_2 kann nachgewiesen werden. Somit besitzen beide Additive das mögliche Potenzial durch Zugabe in den Rauchgasstrom in Anlagen durch frühzeitige Bildung von Hardystonit die chlorinduzierte Korrosion zu reduzieren. Versuche in größerem Maßstab müssen die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf Anlagen verifizieren.

Gleichzeitig bildeten sich bei diesen Experimenten Phasen wie Rustumit, die das frei werdende Chlor binden und so richtet sich ein weiterer Aspekt der Arbeit auf die gezielte Bindung der korrosiven Elemente wie Chlor und Schwefel, aber auch der Alkalien in stabile Phasen. Dies soll durch die Zugabe von geeigneten Additiven ins Rauchgas erzielt werden. Mögliche Speicherminerale aus der Cancrinit-Sodalith-Gruppe wurden dazu näher bezüglich ihrer thermodynamischen Stabilität bei Temperaturen, die in Verbrennungsanlagen vorkommen, untersucht. Sodalith zeigt dabei als einziges untersuchtes Mineral die gewünschte hohe thermische Stabilität und auch auf Grund seines relativ hohen Gehaltes an eingebauten Chlor ein mögliches Potential als Speichermineral.

Summary

Within this work refractory materials from the combustion chamber of several municipal waste incineration plants and a biomass combustion plant were examined systematically for corrosion mechanisms.

Another important point in this work is use of additives to reduce corrosion processes. For this different experiments in the lab were done.

Infiltration of flue gas through the refractories to the backside is observed and does not depend on the plant, fuel or refractories.

Corrosion in thermal combustion plants is a serious problem for the operators. Damages by corrosion cause reduction in lifetime and high costs of repair in municipal waste incineration plants with a corrosive flue gas, but also in biomass combustion plants.

The comparison of identically nitride bonded (Si-Al-O-N) SiC-plates from waste and biomass fired plants suggest different forms and development of corrosion depending on the fuel. A different strong developed oxidation of the matrix and release of nitrogen takes place. Also a melting of the material can be observed. Especially in plants with a high content of alkalis in the flue gas, like in biomass fired plants, the mechanism of alkaline corrosion is the predominant one. Thereby the alkaline react with the bonding and the refractories are exposed to a strong corrosive attack. An additional factor to a high release of alkaline, which can speed up the corrosion, is increased water content of the fuel. Experiments with a reference material show a sensitivity of the nitride bonding against alkaline deposits and flue gas with high concentration of alkaline at high temperatures according to other publications.

The analyzed refractories made of different materials and fixed with different techniques in the plants show in most cases a high enough porosity for infiltration of the corrosive flue gas in the refractories. Thereby it can react, depending on the temperature and concentration, with the refractories and some elements can deposit. By this crystalline phases like spinels, sulfates and chlorides or amorphous phases are formed and destroy the structure of the refractories. On the other hand corrosive species like ZnCl_2 can reach the metallic components behind the refractories and initialize corrosion processes on these materials. In pores close to the surface of SiC-plates newly formed silicates like Zn-rich melilites are found. The occurrence and distribution of special phases and elements in the refractories can strong vary within a small area.

In the deposits sintered with the refractory material on the flue gas side solid solutions of melilites are found. These melilites formed on the refractories can vary in composition depending on there position. Some of these melilites are very rich in Zn and the Zn-containing end member hardystonite can be found.

The results of this survey of the sampled materials show, that Zn-rich gas species, like ZnCl_2 , react on the surface of refractories to melilites whereas the corrosive element chlorine is so released close to the metal components. One step to reduce the corrosion induced by chlorine on metal components would be the crystallization of hardystonite by the reaction of the ZnCl_2 -containing flue gas with an appropriate additive close to the combustion area. By this the chlorine would be released on an early stage in the flue gas far away from the metal components, where it could initialize corrosion processes. There it can react to less corrosive species like HCl. In the second part of this project the thermodynamic and kinetic of potential additives with the flue were tested by experiments.

Experiments with potential additives of wollastonite and a mixture of calcite-quartz were done in a simulated flue gas with a high content of ZnCl_2 on lab scale. Successful experiments were done in cold-sealed vessels and test arrangement closer orientated on the real situation in combustion plants. The very fast and spontaneously formation of hardystonite by the reaction of ZnCl_2 with the additives can be shown. Both additives have the potential to reduce the chlorine induced corrosion by adding the additive to the flue gas and the formation of hardystonite. Experiments in large scale have to be done to verify these results to the applicability to plants.

By these experiments minerals like rustumite, which bond the released chlorine, were found and so an additional focus was on the possibility to bind corrosive elements like chlorine and sulfur, but also alkaline in stable minerals. This could be done by using again additives in the flue gas. The thermodynamic stabilities of possible bonding minerals of the cancrinite-sodalite-group were analyzed at temperatures occurring in the plants. Sodalite is the only mineral with the required thermal stability and high content of bonded chlorine and shows a potential for using as bonding mineral.

1 Problem und Zielsetzung

Die energetische Nutzung und die Verbrennung von Siedlungsabfällen in Verbrennungsanlagen gewinnt sowohl in Deutschland als auch in Europa eine immer größere Bedeutung. Insgesamt fallen etwa 380 Mio. Mg jedes Jahr an Müll über die letzten 10 Jahre verteilt in Deutschland an (Umweltbundesamt, 2006). Der Anteil an Siedlungsabfall betrug davon im Jahr 2003 etwa 50 Mio. Mg. Etwa 58% wurden davon wieder verwertet. Der Rest wurde beseitigt, wobei etwa 11 Mio. Müllverbrennungsanlagen (MVA) zugeführt wurden und etwa 10 Mio. Mg deponiert wurden. Der Anteil der deponierten Stoffe wird sich aufgrund der gültigen Gesetzeslage reduzieren und die thermische Behandlung des Abfalls wird zunehmen. Im Juni 2005 lief die Übergangsregelung gemäß der Technischen Anleitung Siedlungsabfall (TASi, 1993) und der Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIV, 2001) aus und die Deponierung unbehandelter Reststoffe ist nur bei Einhaltung bestimmter Grenzwerte erlaubt. Diese können aber bei Siedlungsabfällen nur eingehalten werden, wenn sie thermisch behandelt werden. Bei der Verbrennung wird die Menge um 70-80% und das Volumen um 85-90% des behandelten Abfalls reduziert, die organischen Bestandteile werden weitgehend oxidiert und in Endprodukte wie Wasser und Kohlendioxid umgewandelt. Schadstoffe werden in kleinere Volumina konzentriert und als Rückstände gesondert behandelt. Ein Teil der anfallenden Schlacken kann verwertet werden und die bei der Verbrennung anfallende Energie kann in Form von Wärme über ein System von Wärmetauschern aus dem System entzogen werden und als Strom, Fernwärme oder Prozessdampf genutzt werden. Zurzeit sind etwa 70 Hausmüllverbrennungsanlagen bundesweit in Betrieb, um das Abfallaufkommen zu bewältigen. Ein Teil des Abfalls wird durch biologisch-mechanische Abfallbehandlungsanlagen (MBA) vorsortiert bevor er teilweise der thermischen Verwertung zugeführt wird. Die sortierten hochkalorischen Brennstoffe (z.B. Plastik) werden teilweise zur Mitverbrennung Kohleheizkraftwerken, Zementöfen oder anderen Verbrennungseinrichtungen zugeführt.

Eine hohe Bedeutung hat heute mittlerweile auch die Energiegewinnung aus Biomasse. CO₂-neutrale Brennstoffe wie Holz leisten einen Beitrag zur Reduzierung der CO₂-Emissionen in den Industrienationen. Die Biomasse wird als alternativer Brennstoff zu Kohle, Erdgas und Erdöl in Verbrennungsanlagen eingesetzt, wobei dabei die energetische Verwertung im Vordergrund steht. Gleichzeitig ist die Deponierung von Altholz gemäß dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG, 1994) nicht mehr zulässig und Altholz wird somit ebenso der thermischen Behandlung zugeführt. Zum Einsatz kommen natur belassene Hölzer aus der Forstwirtschaft, Resthölzer aus der Holz verarbeitenden Industrie sowie Althölzer. Das Altholz wird nach 4 Altholzkategorien unterschieden, wobei die Kategorien von A I (naturbelassenes oder nur mechanisch behandeltes Altholz) bis zur Kategorie A IV (stark belastetes Altholz, wie Bahnschwellen) reichen (AltholzV, 2002). Bei den biogenen Festbrennstoffen

werden vermehrt neben den holzartigen Biomassen auch die halmgutartigen Biomassen der energetischen Nutzung zugeführt. Speziell in den skandinavischen Ländern und Österreich werden holzgutartige und halmgutartige Biomassen zur Energiegewinnung genutzt (Oberberger, 1997).

Korrosion ist seit langem bei thermischen Verbrennungsanlagen ein bekanntes Problem und führt zu kostspieligen Stillstandzeiten und aufwendigen Reparaturarbeiten. Speziell durch die aus wirtschaftlichen Aspekten angestrebten höheren Dampfdrücke und Dampftemperaturen über 40 bar und 400°C, sowie der Zunahme an hochkalorischen Brennstofffraktionen und Monochargen an Abfall mit einer Anreicherung an hochkorrosiven Elementen wie Chlor in Polyvinylchlorid (PVC) verstärken die korrosiven Angriffe in den Müllverbrennungsanlagen. Aber auch Biomasseverbrennungsanlagen sind auf Grund des Brennstoffes von Korrosion betroffen. Verschlackung und Verschmutzung sind weitere Probleme in den Anlagen.

Ein großer Anteil von Forschungsvorhaben konzentriert sich auf das korrosive Verhalten der metallischen Bauteile, wie Rohrwände und Berührungsheizflächen, an denen ein zum Teil gravierender Materialabtrag durch das korrosive Verhalten des bei der Verbrennung entstehenden Rauchgases stattfindet (Schroer & Konys, 2002; Spiegel *et al.*, 2003; Born, 2005).

Über die Korrosion keramischer Bauteile, die als Feuerfestmaterial Verwendung finden, liegen nur wenige (Tonessen *et al.*, 2005) systematische Untersuchungen vor. Deshalb ist es ein Ziel dieser vorliegenden Arbeit die möglichen Wechselwirkungen von den in Müllverbrennungsanlagen verwendeten Feuerfestmaterialien (FF-Materialien) mit der Rauchgasatmosphäre zu charakterisieren. Somit soll ein besseres Verständnis über die Prozesse gewonnen werden, die zwischen FF-Material und Rauchgas stattfinden und das Material mit seinem Gefüge zum Teil gravierend zerstören. Dazu werden mineralogische und chemische Untersuchungen an ausgewähltem FF-Material durchgeführt. Ebenso werden Parameter von unbenutztem FF-Material bestimmt, die für die Wechselwirkungen zwischen FF-Material und Rauchgas einen Einfluss haben. Vergleichend dazu werden auch FF-Materialien aus einer Biomasseverbrennungsanlage untersucht, um das unterschiedliche Verhalten der FF-Materialien, bedingt durch die verschiedenen Brennstoffe, aufzuzeigen. Auch soll die Wirkungsweise des Feuerfestmaterials als Korrosionsschutz vor den metallischen Bauteilen geprüft werden.

In Tab. 1.1 sind die Anlagen aufgelistet, von denen näher untersuchtes Probenmaterial stammt. Im weiteren Verlauf werden nur die Abkürzungen der einzelnen Anlagen verwendet.

Tab. 1.1: Verzeichnis der in dieser Arbeit untersuchten Proben aus verschiedenen Verbrennungsanlagen.

Abk.	Ort	Typ	Brennstoff	Durchsatz Mg/a	Anzahl Verbrennungs- linien	Proben- material
A	Bremen	MVA	1), 2), 3)	480.000	4	5), 6)
B	Bratislava	MVA	1), 2), 3)	190.000	2	5), 6)
C	Taufkirchen	BVA	4)	25.000	1	5), 6)
D	Hagen	MVA	1), 2), 3)	120.000	3	7)
E	Burgkirchen	MVA	1), 2), 3)	220.000	2	7)
F	Rosenheim	MVA	1), 2), 3)	58.000	1	7), 8)
G	Schwandorf	MVA	1), 2), 3)	388.900	4	5), 5a), 10)
H	Schweinfurt	MVA	1), 2), 3)	155.000	3	7), 9)
I	Geiselbulach	MVA	1), 2), 3)	92.000	3	7)

MVA: Müllverbrennungsanlage

BVA: Biomasseverbrennungsanlage

1) Hausmüll

2) Sperrmüll

3) Gewerbeabfall

4) Unbehandelte
Holzhackschnitzel5) Nitridisch gebundene SiC-Platte aus
Feuerraum5a) hinterlüftete nitridisch gebundene SiC-
Platte aus Feuerraum

6) Versinterter Belag auf SiC-Platte

7) Schlackeanbackungen aus Feuer-
raum8) Ascheablagerungen aus Feuer-
raum

9) Feuerfester Beton

10) SiC-Stampfmasse

Ein weiter Aspekt der Arbeit richtet sich auf den Einsatz von Additiven, die dem Rauchgas zugesetzt werden, um so die Korrosion einerseits an den metallischen Bauteilen zu reduzieren, andererseits um die beschriebenen Korrosionsphänomene an dem Feuerfestmaterial zu reduzieren. Dafür werden aufbauend auf die Untersuchungen dieser Arbeit und Literaturdaten geeignete Phasen ausgewählt und anhand von Experimenten im Labormaßstab deren Verwendbarkeit überprüft.

2 Anlagentechnik und Betriebsweise

2.1 Müllverbrennung

Die wichtigsten Funktionseinheiten einer MVA mit Rostfeuerung bestehen aus dem Müllbunker, der Müllaufgabe, dem Verbrennungsrost, dem Feuerraum, dem Schlackeaustrag, dem Bereich der Dampferzeugung, dem Kessel, der Abgasreinigungsanlage und dem Kamin mit der Emissionskontrolle (Abb. 2.1). Die modernen Anlagen sind mit einer aufwendigen Rauchgasreinigungseinrichtung ausgestattet um die Emissionsgrenzwerte, die in der 17. BImSchV (17. BImSchV, 1990) gefordert werden, einzuhalten. Die Durchsatzmenge an Siedlungsabfällen schwankt je nach Ofengröße und liegt bei großen Anlagen bei etwa 25 Mg/h.

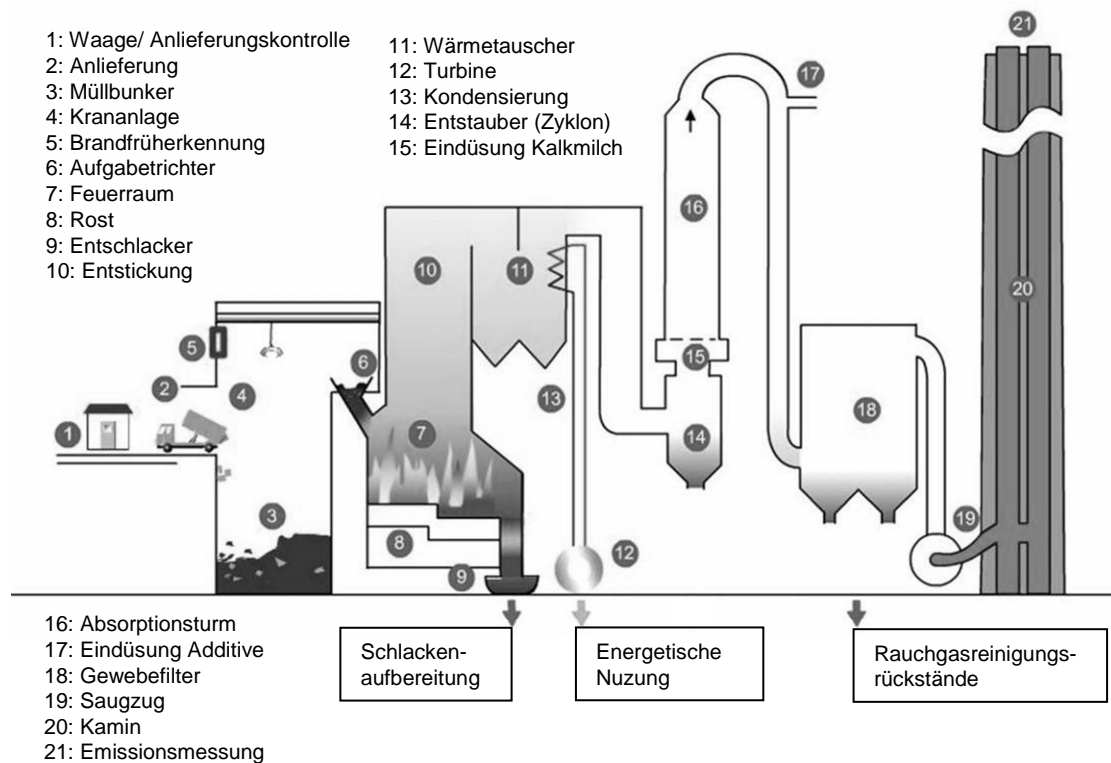


Abb. 2.1: Skizze einer Müllverbrennungsanlage (MVA) mit den wichtigsten Einheiten (Quelle: www.mva-hamm.de).

Der Abfall wird aus dem Müllbunker mit einer Krananlage über einen Aufgabetrichter auf den Verbrennungsrost gebracht. Der Rost hat die Aufgabe, den Abfall durch die verschiedenen Bereiche des Verbrennungsprozesses bis hin zum Schlackeaustrag zu transportieren. Je nach Anlagenkonzept werden Vorschub-, Rückschub- oder Walzenrostsysteme verwendet. Wobei die beiden erstgenannten bevorzugt Verwendung finden. Bei den heutigen optimierten Verbrennungsanlagen mit Rostfeuerung findet die

Verbrennung im Feuerraum in fünf Teilprozessen statt und dauert von dem Zeitpunkt der Abfallaufgabe auf den Rost bis zum Schlackeaustrag in den Entschlacker etwa eine Stunde.

Die fünf Stufen der Verbrennung gliedern sich in Trocknung, Entgasung, Vergasung, Verbrennung und dem Restausbrand der Schlacke. Diese Stufen finden bei einer optimierten Verbrennung entlang des Rostes von der Aufgabe bis zum hinteren Ende des Rostes im Feuerraum statt. Daran schließt sich im Feuerraum die Nachbrandzone an, die in die Rauchgaszone übergeht. Die anfallende Rostschlacke wird über den Entschlacker ausgetragen. Die notwendige Primärluft für die Verbrennung wird durch Rostöffnungen von unten eingeblasen und in der Brennkammer oberhalb des Rostes wird Sekundärluft dazugegeben um eine komplette Verbrennung zu erzielen. Für den optimalen Verbrennungsprozess werden pro Mg Abfall zwischen 4000-7000 Nm³ Luft als Primär- bzw. Sekundärluft dazu gegeben. Durch die Sekundärluft wird eine vollständige Verbrennung erzielt. Verschieden Feuerraumkonzepte werden von den Herstellern angewendet um eine dem Brennstoff entsprechende optimale Verbrennung zu erzielen. Die drei häufigsten Konzepte sind die Gegenstromfeuerung, Mittelstromfeuerung und Gleichstromfeuerung, wie in (Abb. 2.2) (Görner, 2001) verdeutlicht wird.

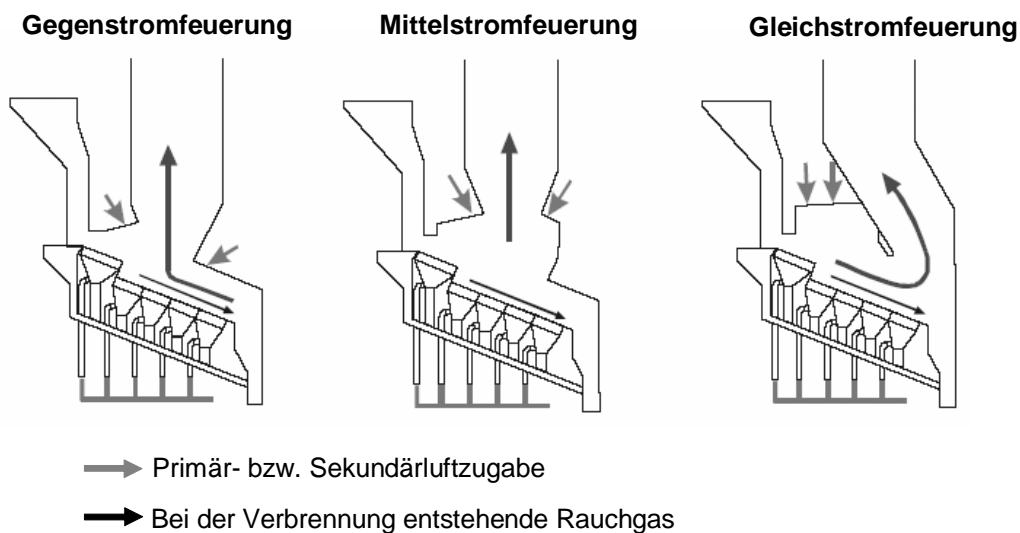


Abb. 2.2: Drei verbreitete Feuerraumkonzepte bezüglich Luftführung bei der Verbrennung (Görner, 2001).

Durch spezielle konstruktive Maßnahmen im weiteren Verlauf des Rauchgasweges soll eine homogene Vermischung des Rauchgases erzielt werden. Im Feuerraum eingebaute Stützbrenner werden bei Bedarf zugeschaltet, um die Forderung der 17.BImSchV (1990) zu erfüllen, dass die Verbrennungstemperatur der Rauchgase von über 850°C mindestens zwei Sekunden gehalten wird. Dadurch soll eine komplette Verbrennung und Reduzierung der organischen Schadstoffe (Dioxine, Furane) erzielt werden.

Die Trocknung im ersten Abschnitt des Rostes erfolgt im Temperaturbereich zwischen 50-150°C und ist eine endotherme Reaktion, bei der Wasserdampf als gasförmiges Produkt freigesetzt wird. Ab Temperaturen von etwa 235°C wird die Zündtemperatur von Abfall erreicht. Die sich bei der Verbrennung bildenden gasförmigen Produkte werden als Rauchgas bezeichnet. Feinste kleine Partikel werden als Aerosole mittransportiert. Feste Produkte fallen in Form von Asche, die als Flugasche mit dem Rauchgas mittransportiert wird, und Schlacke an, die über den Entschlacker ausgetragen wird. Die Rauchgastemperaturen müssen mindestens 850°C erreichen, sollten aber nicht weit über 1100°C liegen, da sonst die Schmelztemperaturen der Aschepartikel erreicht wird und es zu Schmelzbildungen kommen kann. Die Verbrennungstemperatur wird durch die Luftmenge, dem Wassergehalt und dem Heizwert des Brennstoffes vorgegeben. Dieser Heizwert ist keine feste Größe, sondern variiert teilweise sehr stark. Regionale und jahreszeitliche Schwankungen sind ein Grund, andererseits werden auch teilweise Monochargen von hochkalorischen Müllfraktionen mit verbrannt. Die Bandbreite des Heizwerts $H_{u,roh}$ bei Abfällen liegt etwa zwischen 5 000 und 12 000 kJ/kg, es können aber weit höhere Spitzenwerte erreicht werden. Entlang des 1. Zuges und im Bereich der Wärmetauscher gibt das Rauchgas seine thermische Energie in Form von Strahlung und Konvektion ab, um Dampf zu erzeugen. In den 16 bayerischen Müllverbrennungsanlagen werden durch diese thermische Energie jährlich ca. $1,8 \cdot 10^6$ MWh Fernwärme, $8,1 \cdot 10^5$ MWh Prozessdampf und $6,5 \cdot 10^5$ MWh Strom gewonnen (Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, 2006). Der Feuerraum und Teile des 1. Zuges sind mit Feuerfestmaterialien (FF-Materialien) verkleidet, hinter denen in vielen Anlagen Verdampferrohre liegen. Die Verdampferrohre haben entsprechend dem Dampfdruck eine Oberflächentemperatur von 230°C bei 25 bar bis 325°C bei 120 bar. Meistens liegt die Temperatur bei 250°C. Die Oberflächentemperaturen der Überhitzerrohre liegen zwischen 400° und 530°C (Schroer & Konys, 2002).

Typische Schritte der Rauchgasreinigung sind in Abb. 2.3 dargestellt auf die im Folgenden eingegangen wird.

In der Rauchgasreinigung wird das Rauchgas in der Regel rekuperativ oder durch Quenchen auf die Betriebstemperatur der Reinigungsanlage herabgekühlt. Dadurch werden die nachgeschalteten Anlagenteile vor Überhitzung geschützt, aber auch die Neubildung von Dioxinen und Furanen wird verhindert im Temperaturfenster zwischen 250 – 400°C.

Die Entstaubung erfolgt über Zykclone, elektrostatische Abscheider oder Schlauchfilter. Die elektrostatischen Abscheider werden meist nass betrieben um wieder der Bildung von Dioxinen und Furanen entgegenzuwirken. Die häufig verwendeten Schlauchfilter können die Staubgehalte auf kleiner $5 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ reduzieren.

Die sauren gasförmigen Schadstoffe wie Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid werden in nassen, quasitrockenen oder trockenen Verfahren abgeschieden. In den mehrstufigen nassen Verfahren wird das Gas in mehreren Stufen bei unterschiedlichen pH-Werten gereinigt. Bei einem trockenen Verfahren wird meist Kalkhydrat, teilweise auch

Natriumbicarbonat, bei Temperaturen von 140°C bzw. 200°C als Sorptionsmittel eingedüst. Bei den quasitrockenen Verfahren wird das Sorptionsmittel in gelöster bzw. suspensierter Form dem Rauchgas zugeführt.

Die geforderten geringen Gehalte von Schwermetallen, Dioxinen und Furane werden meist durch Sorptionsverfahren erzielt, wozu Aktivkohle oder Herdofenkoks verwendet wird.

Zur Reduzierung der Stickoxide werden zwei Hauptverfahren eingesetzt. Das nicht-katalytische Verfahren (Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR-Verfahren) verwendet Ammoniak oder Harnstoff zur Reduzierung der Stickoxide. Dabei werden im Temperaturbereich 850°C bis 1000°C die Reduktionsmittel ins Rauchgas eingedüst. NO_x-Emissionswerte von unter 100 bis 200 mg/m³_N können erzielt werden. Katalytische Verfahren (Selective Catalytic Reduction, SCR-Verfahren) erzielen noch geringere Emissionswerte, erfordern aber einen höheren apparativen Aufwand.

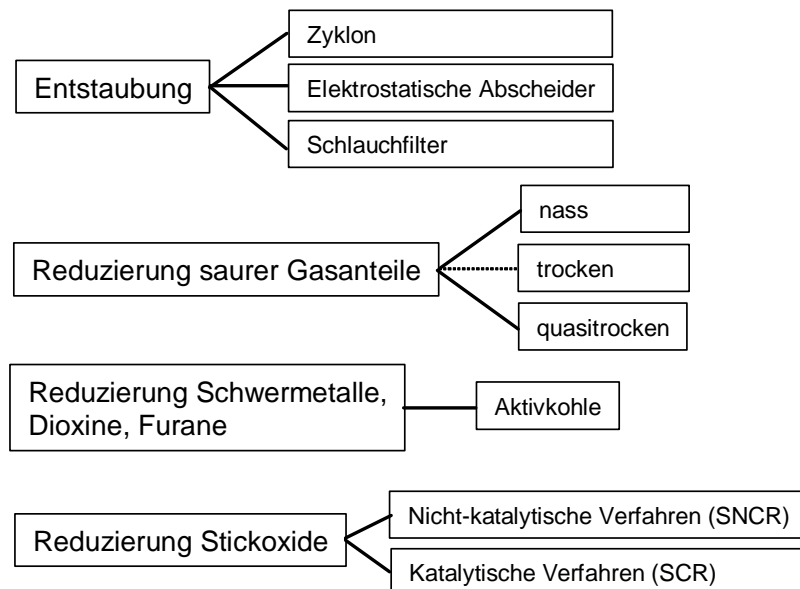


Abb. 2.3: Wichtige Stufen der Rauchgasreinigung und typische Verfahren dazu.

Die Mengen an festen Rückständen, die pro Tonne Abfall bei der Verbrennung anfallen, variieren von etwa 260 bis 500 kg/Mg Abfall und hängen von der Verfahrenstechnik, dem Brennstoff und der Rauchgasreinigung ab (Cord-Landwehr, 2002). Die Rückstände unterteilen sich in: Schlacke, Asche, Metallanteile, Kesselaschen, Filterstaub und Rauchgasreinigungsrückständen (Tab. 2.1).

Tab. 2.1: Durchschnittliche Menge an festen Rückständen bei der Verbrennung von Müll (Cord-Landwehr, 2002).

Bezeichnung	Menge in kg pro Mg Abfall
Schlacke / Asche (roh)	220-350
Metallanteil der Schlacke	40-45
Kesselasche / Filterstaub	15-40
Rauchgasreinigungsrückstände	8-45

2.2 Biomasseverbrennung

Bei der thermischen Nutzung von Biomasse werden verschiedene Feuerungssysteme verwendet. Dabei handelt es sich je nach Brennstoff und Leistung meist um Anlagen mit Unterschubfeuerungen, stationären oder zirkulierenden Wirbelschichten, und Rostfeuerungen. Aufgrund der Vergleichbarkeit zu den Müllverbrennungsanlagen wird in dieser Arbeit nur auf eine Anlage mit Rostfeuerung eingegangen. Das Prinzip der Verbrennung und Energiegewinnung ist ähnlich zu dem der Müllverbrennungsanlage. Man hat einen mit Feuerfestmaterial ausgekleideten Feuerraum und Wärmetauscher um die thermische Verbrennungsenergie energetisch zu verwerten. Bei der Verbrennung von Holz wird der Brennstoff gemäß der Altholzverordnung eingeordnet. Diese Einordnung hängt von der Belastung der Hölzer an Schadstoffen ab, die ihrerseits wieder das Rauchgas, die Aschen und Schlacke belasten. Davon abhängig ist der Aufwand in der nachgeschalteten Rauchgasreinigungseinheit um eine maximale Schadstoffreduzierung zu erzielen. Abhängig vom Brennstoff muss mit einem unterschiedlichen Anteil an Aschefraktion gerechnet werden. Bei reiner Holzverbrennung fällt im Gegensatz zu Müll z.B. eine nur sehr geringe Aschemenge an.

3 Stand des Wissens

3.1 Korrosion in Verbrennungsanlagen

Da die Korrosion in thermischen Verbrennungsanlagen spätestens seit der Industrialisierung zu immer wieder auftretenden Problemen führte, gibt es weit reichende Forschungsergebnisse zu dieser Thematik. Nach DIN (DIN 50900, Teil 1, 1982) ist „Korrosion die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist die Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie chemischer oder metallphysikalischer Natur sein“. Eine ähnliche Definition für Korrosion wird in einer neueren DIN (DIN EN ISO 8044, 1999) gewählt. Dort wird als Korrosion die physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung bezeichnet, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems führen kann. Diese Wechselwirkung ist oft elektrochemischer Natur. Die Norm definiert 37 verschiedene Korrosionsarten. Im Bereich der Müllverbrennungsanlagen versteht man unter Korrosion meist den chemischen Angriff des Rauchgases und der mitgeführten Partikel auf die Rohrwände, die zu einer verstärkten Abzehrung der Rohrwandstärke und damit zu einem vorzeitigen Versagen der metallischen Komponenten führen. Wenn die Abzehrungsrate von 1,5 mm/a überschritten wird, führt dies zu größeren technischen Problemen, kostspieligen Reparaturen und ungewünschten Stillstandzeiten. Von Bedeutung ist somit die Rauchgaszusammensetzung. Die durchschnittlichen Konzentrationen der Hauptbestandteile und korrosionsrelevanter Elemente sind in Tab. 3.1 dargestellt (Schroer & Konys, 2002), wobei diese je nach Anlage stark streuen können.

Die Zusammensetzung variiert sehr stark abhängig vom Brennstoff, der aber, in Müllverbrennungsanlagen starken Schwankungen unterworfen ist. Deswegen sind die Angaben als Durchschnittswerte über mehrere Anlagen gemittelt anzusehen. Auch bei einem identischen Brennstoff können aufgrund von Anlage spezifischer Parameter wie Feuerraumgestaltung und der Prozessführung unterschiedliche Transferkoeffizienten der Elemente aus dem Brennstoff in das Rauchgas auftreten. Einige Transferkoeffizienten korrosionsrelevanter Elemente werden in Tab. 3.2 wiedergegeben.

Tab. 3.1: Zusammensetzung eines Rauchgases aus einer MVA (nach Schroer & Konys, 2002)

Hauptbestandteile:	[Vol.-%]
N ₂	68
H ₂ O	15
CO ₂	10
O ₂	7
Nebenbestandteile:	[ppm]
HCl	550
SO ₂	87
NaOH	250
KOH	10
NaCl	350
KCl	100
Zn (g)	3-52
Pb (g)	1-6,5

Tab. 3.2: Transferkoeffizient ausgewählter Elemente, die bei der Verbrennung in das Rauchgas übergehen (Belevi & Moench, 2000)

Element	S	Cl	Na	K	Ca	Si	Al	Pb	Zn
Transferkoeffizient	0,77-0,85	0,88-0,92	0,06-0,10	0,38-0,48	0,06-0,11	0,02-0,04	0,07-0,11	0,30-0,63	0,49-0,65

Verschiedenste Korrosionsangriffe an den Rohrwänden und metallischen Bauteilen werden in einem Merkblatt (VGB, 1999) der Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e.V. beschrieben und im Folgenden sind die wichtigsten für Müllverbrennungsanlagen zusammengefasst und die wichtigsten kurz erläutert.

3.1.1 Verzunderung

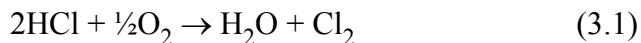
Verzunderung ist die Bezeichnung für Oxidation an metallischen Werkstoffen, die, wie im Weiteren gezeigt wird, auch das Feuerfestmaterial stark korrosiv zerstören kann. Durch die Oxidation des Eisenwerkstoffs bildet sich bei höheren Temperaturen bis 570 °C eine Oxidschicht (Zunderschicht) aus Magnetit (Fe₃O₄) und Hämatit (Fe₂O₃). Da reine Eisenoxidschichten nicht gasdicht sind und leicht abblättern und dies zu einer weiteren Verzunderung und einem erneuten Materialabzehrung führt, werden oft Legierungen mit Chrom und Nickel verwendet, da sich eine dichtere und fest anhaftende Oxidschicht bildet. Durch die Bildung einer solchen stabilen Oxidschicht kann das Fortschreiten der Korrosion nach einem parabolischen Zeitgesetz reduziert bzw. gestoppt werden.

3.1.2 Initialkorrosion

Bei neuen oder gereinigten Rohren kommt es zu einem direkten Kontakt der ungeschützten Metalloberflächen mit dem Rauchgas unter oxidierenden Bedingungen. Cl-haltige Verbindungen aus dem Rauchgas können so direkt die ungeschützten Rohre angreifen. Dieser Art der Korrosion ist zeitlich kurz begrenzt und spielt speziell beim Anfahren der Anlage eine Rolle.

3.1.3 Hochtemperatur-Chlor-Korrosion

Dieser für Müllverbrennungsanlagen bedeutende Korrosionsangriff ist auch unter dem Namen der chlorinduzierten „aktiven Oxidation“ beschrieben worden (Lee & McNallan, 1987). Entscheidend für diesen Korrosionsmechanismus ist die Bildung von reaktivem Cl_2 . Eine der Möglichkeiten zur Bildung findet durch die Deacon-Reaktion



statt, wobei bei hohem H_2O -Anteil das Gleichgewicht nach links verschoben ist und somit eine geringere Bildung von reaktiven Cl_2 stattfindet. Des Weiteren reagieren die auf den Überhitzerrohren kondensierten Alkali- und Schwermetallchloriden durch eine Sulfatisierung mit dem aus dem Rauchgas stammenden SO_2 (Kautz & Tichatschke, 1972) nach folgender schematischer Gleichung:

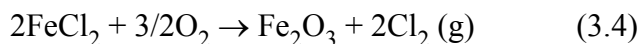


Diese Sulfatisierung findet bei Temperaturen $< 700^\circ\text{C}$ (Spiegel *et al.*, 1998) statt. Auch der Chlorpartialdruck von Salzen in Belägen führt zu reaktivem Cl_2 (Born, 2005).

Als nächster Schritt diffundiert bei der „aktiven Oxidation“ das Chlor durch die poröse Zunderschicht zur Metalloberfläche und reagiert mit dem Eisen:



Das FeCl_2 verdampft und diffundiert durch die Risse und Poren der Oxidschicht auswärts zur Belagsschicht, wo es bei ausreichendem Sauerstoffpartialdruck zu Eisenoxid oxidiert.



Das sich neu bildende Oxid ist grobkristallin ausgebildet und bildet keine passivierende Oxidschicht. Das sich bei der Reaktion 3.4 bildende Chlor diffundiert wieder zur Metall-Oxid Grenze und reagiert wieder mit dem Eisen des Rohres. Dadurch existiert ein geschlossener Kreislauf und das Metall ist einem starken korrosiven Angriff ausgesetzt. Abb. 3.1 zeigt schematisch diesen Prozess. Dieser Prozess findet statt, wenn das Metallchlorid ein Mindestpartialdruck von 10^{-4} bar (McNallan, 1994) aufweist. Bei FeCl_2 ist dies bei einer Temperatur ab 536°C der Fall (Yaws, 1995). Dies bedeutet aber, dass auf Verdampferflächen, die eine geringere Oberflächentemperatur haben, dieser Prozess der „aktiven Oxidation“ nicht zu erwarten ist.

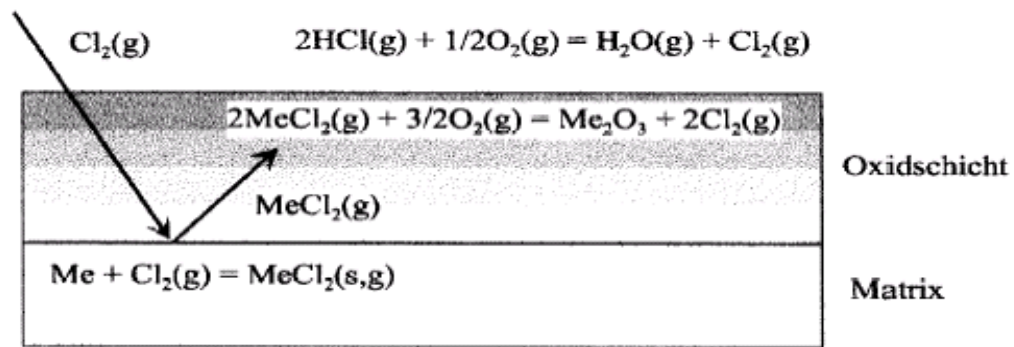


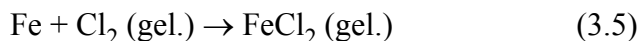
Abb. 3.1: Schematische Skizze des Prozesses der „aktiven Korrosion“ (Spiegel, 2000).

Dieser Mechanismus wird zwar häufig in der Literatur (Zahs *et al.*, 1999; Spiegel, 2000; Schroer & Konys, 2002) als wichtiger Korrosionsmechanismus beschrieben, andererseits kann nicht davon ausgegangen werden, dass der Mechanismus der „aktiven Oxidation“ in den Anlagen als alleiniger wirkender Mechanismus wegen der Vielfalt der möglichen Reaktionen und unterschiedlichen Konzentrationen der Reaktionspartner auftritt (Born, 2005).

3.1.4 Korrosion durch Salzschnmelzen

Dabei handelt es sich um eine Auflösung der metallischen Werkstoffe durch die direkte Einwirkung eutektischer Schmelzen, die sich meist aus Chloriden oder Sulfaten in den Ablagerungen bilden. Bei diesem Korrosionsmechanismus spielen die Ablagerungen auf den Rohren eine entscheidende Rolle. In den Belägen im Überhitzer- und Verdampferbereich lagern sich rauchgasseitig Sulfate aus dem System CaSO_4 - Na_2SO_4 - K_2SO_4 - ZnSO_4 - PbSO_4 ab. Rohrwandseitig handelt es sich meist um Phasen aus dem System KCl - ZnCl_2 . Diese schwermetallhaltigen Sulfate und Chloride haben teilweise schon bei Temperaturen um 250°C eutektische Schmelzpunkte und können so im Belag auf den Rohren als Schmelzen vorliegen. Die Tab. 3.3 nach Spiegel (2000) gibt die Schmelzpunkte einiger niedrig schmelzender Chlorid- und Sulfatphasen wieder.

Bei Kontakt der chlorhaltigen Schmelze mit dem eisenhaltigen Metall wird dieses als Eisenchlorid auf Grund des niedrigen Sauerstoffpartialdrucks in der Schmelze gelöst.



Aufgrund des Konzentrationsgradienten in der Schmelze diffundiert das FeCl_2 von der Metalloberseite zur Phasengrenze Schmelze-Gas, an der es wegen dem höheren Sauerstoffgehaltes unter der Bildung einer porösen Eisenoxidschicht zu einer Oxidation des Eisens kommt. Von der Löslichkeit der Metalle in der Schmelze hängt die Stärke der Korrosion ab.

Die Sulfate sind bei niedrigeren Rauchgastemperaturen stabiler und kondensieren somit bevorzugt im hinteren Teil des Rauchgasweges auf den Überhitzerrohren. Diese

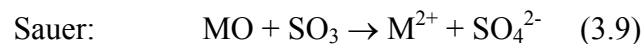
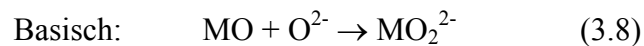
besitzen aber häufig eine Temperatur, die über dem Schmelzpunkt der kondensierten Sulfate liegt. Dadurch können sich Schmelzen auf den Überhitzerrohren bilden. Die Chemie von Sulfatschmelzen wurde von Lux (1935) und Flood *et al.* (1952) beschrieben. Das Anion SO_4^{2-} dissoziiert gemäß der Gleichung:



Wenn man die Kationen mitberücksichtigt ergibt sich im Falle von Na_2SO_4 :



Die Basizität dieser Schmelze wird durch die Konzentration der O^{2-} - Ionen definiert. Je höher deren Aktivität ist, desto basischer ist die Schmelze. Die Metalloxide, die von einer Sulfatschmelze bedeckt sind, werden nun abhängig von der Konzentration der O^{2-} - Ionen basisch oder sauer aufgeschlossen und als Anionen oder Kationen in der Schmelze gelöst.



Detaillierte Untersuchungen zu diesem Prozess wurden von Rapp (1986) durchgeführt.

In mehreren Arbeiten (Kawahara, 1997; Kawahara, 2002a; Kawahara, 2002b; Spiegel, 2003) wurde die Beständigkeit verschiedenster Legierungen unter Schmelzbelägen getestet, wobei sich chrom- und nickelreiche Legierungen wie Alloy 625 bewähren.

Zusammenfassend geht man davon aus, dass als Hauptursache für Korrosion an metallischen Bauteilen in Müllverbrennungsanlagen die Bildung von Chlor- oder Sulfatschmelzen und freies Chlor im Rauchgas bzw. in den Ablagerungen entscheidend sind. Dadurch wird der Werkstoff in der Salzsäuremelze aufgelöst oder die gebildeten Metallchloride verdampfen und oxidieren bei höheren Sauerstoffpartialdrücken. Bei Born (2005) sind verschiedenste in der Literatur beschriebenen Korrosionsformen zusammengefasst. Dort wird auch näher auf die drei entscheidenden Phasen, die Korrosionsprozesse bewirken, detailliert eingegangen:

1. Freisetzung der korrosiv wirkenden Elemente während des Verbrennungsprozesses.
2. Reaktionen der Phasen im Rauchgas und Ablagerung.
3. Reaktionen in den Belägen zwischen Ablagerungen und dem Werkstoff.

In Biomasseverbrennungsanlagen ist die Problematik der Korrosion ebenso ein Thema und in einer Vielzahl von Literatur (Nielsen *et al.*, 2000; Wei *et al.*, 2005; Blomberg, 2006; Cha & Spiegel, 2006) werden ähnliche Korrosionsphänomene beschrieben, die durch einen korrosiven Angriff von Chlor oder Schmelzen verursacht werden.

Aber auch die Feuerfestprodukte und deren Haltesysteme werden durch die Wechselwirkungen mit dem Rauchgas durch Korrosion geschädigt (Spiegel *et al.*, 1999).

Da in dieser Arbeit speziell das Verhalten der Feuerfestmaterialien untersucht wird, die einem durch Verbrennung entstandenes Rauchgas bei hohen Temperaturen ausgesetzt sind, ist eine Erweiterung der oben genannten Definition von Korrosion notwendig. In dieser Arbeit werden alle Phasenneubildungen und Umwandlungsprozesse, die bei der Reaktion zwischen dem ursprünglichen Werkstoff (meist FF-Material) mit dem Rauchgas, Belag oder den mitgeführten Partikel entstehen als Korrosion angesprochen, da das ursprünglichen Gefüge des Werkstoffs einer z.T. gravierender Veränderung unterliegt.

Tab. 3.3: Schmelzpunkte einiger Chlorid- und Sulfatphasen (Spiegel, 2000)

Zusammensetzung [Gew.-%]	Schmelzpunkt [°C]
ZnCl ₂	318
PbCl ₂	498
48 ZnCl ₂ -52 KCl	250
82 ZnCl ₂ -18 KCl	262
84 ZnCl ₂ -16 KCl	262
73 ZnCl ₂ -27 PbCl ₂	300
31 NaCl-69 PbCl ₂	410
21 KCl-79 PbCl ₂	411
17 NaCl-83 PbCl ₂	415
39 ZnCl ₂ -50 KCl-11 PbCl ₂	275
35 ZnCl ₂ -48 NaCl-17 PbCl ₂	350
16 NaCl-40 KCl-44 PbCl ₂	400
K ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -ZnSO ₄	384
KCl - ZnCl ₂ - K ₂ SO ₄ -ZnSO ₄	292
K ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄	776

3.2 Korrosionsschutz

Speziell die Korrosion an den metallischen Bauteilen, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll, ist z.T. gravierend. Mehrere Ansätze zur Korrosionsminderung werden in der Literatur diskutiert und bei Born (2005) zusammengefasst. Ein klassischer Ansatz ist dabei die Verwendung von verschiedenen Feuerfestmaterialien und -systemen. Eine weitere Maßnahme im Korrosionsschutz beruht auf der Verwendung von korrosionsresistenten metallischen Werkstoffen (Kawahara, 2002b), wobei entweder das komplette Rohr aus einer resistenten, meist Ni-Cr-Fe Legierung, besteht oder nur die Oberfläche durch Schweißplattierungen oder Spritzverfahren geeigneter Legierungen geschützt wird. Bei diesen Verfahren spielen die Verarbeitbarkeit des Werkstoffs und der Preis eine entscheidende Rolle. Diese Ansätze sind passiv orientiert, da sie nur das Material schützen sollen und den Korrosionsprozess hemmen sollen, aber nicht direkt in das System eingreifen.

3.2.1 Feuerfestmaterialien in Verbrennungsanlagen

Die Feuerfestmaterialien in den Müll- bzw. Biomasseverbrennungsanlagen werden hauptsächlich im Feuerraum und in Teilen des 1. Zugs eingesetzt. Die Hauptfunktionen der Feuerfestmaterialien sind Wärmedämmung, Steuerung des Wärmeflusses, Erosionsschutz, Schlackeabweisung und auch Korrosionsschutz der Kesselmembranwände (Metschke, 2001) und stellen hohe Ansprüche an die chemische, physikalische und mechanische Beständigkeit des Materials. Die meisten Feuerfestsysteme in dem Anwendungsbereich der Müll- und Biomasseverbrennung basieren auf Siliziumcarbid (SiC). Gründe dafür sind die gute Wärmeleitfähigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, hohe Verschleißfestigkeit und die geringe Wärmeausdehnung. Außerdem wird SiC durch eine Oxidschicht in der oxidierenden Rauchgasatmosphäre geschützt. Neben feuerfesten Massen und Betonen für Gieß-, Schmier- oder Spritzanwendungen werden geformte Feuerfestprodukte wie Steine und Platten verwendet. Letztere werden heutzutage, soweit deren Einsatz möglich ist, bevorzugt genutzt. Gründe dafür sind einerseits die definierten Produktionsbedingungen bei der Herstellung, andererseits der einfache Austausch einzelner Bereiche. Eine entscheidende Rolle zum Verhalten dieser FF-Materialien im Einsatz spielt die Bindemittelmatrix zwischen den SiC-Körnern, wobei sich Materialien mit Nitridbindung bewährt haben (Born, 2005; Tonessen *et al.*, 2005). Aber auch geformte Al_2O_3 - Produkte oder Al_2O_3 Betone finden Verwendung. Die nitridisch gebundenen Platten haben eine Plattendicke von wenigen Zentimetern und werden meist mit metallischen Halteteilen, sogenannten Ankern, an die Membranwände im Feuerraum angebracht. Zwischen den Platten und den Membranwänden und in die Fugen zwischen den Platten wird entweder ein spezieller Feuerkitt geklebt, feuerfeste Massen auf der Basis von SiC oder Feuerbeton mit hohem Anteil an Al_2O_3 gegossen. Je nach Hersteller werden verschiedene Verfahren angewandt um die Platten zu befestigen. Eine von Jünger & Gräter patentierte Methode lässt zwischen Platte und Membranwänden einen kleinen Spalt in dem mit leichtem Überdruck Luft geblasen wird. Dies soll verhindern, dass das Rauchgas aus dem Feuerraum zu den Membranwänden vordringen kann und dort korrosiv wirksam wird. Durch die schlechtere Wärmeleitfähigkeit der Luft im Vergleich zu Feuerbeton oder Mörtel erwärmen sich die hinterlüfteten Platten stärker und können im Bereich der direkten Flammeneinwirkung auf Grund der dort herrschenden hohen Temperaturen nicht eingesetzt werden. Abb. 3.2 und Abb. 3.3 zeigen schematisch Möglichkeiten zur Befestigung der Platten.

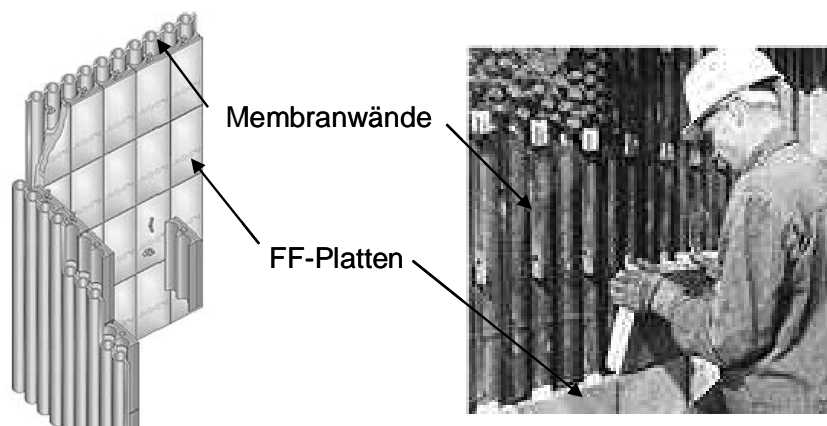


Abb. 3.2: Anbringen von Feuerfestplatten auf die Membranwände (Quelle: www.jg-feuerfestbau.de)

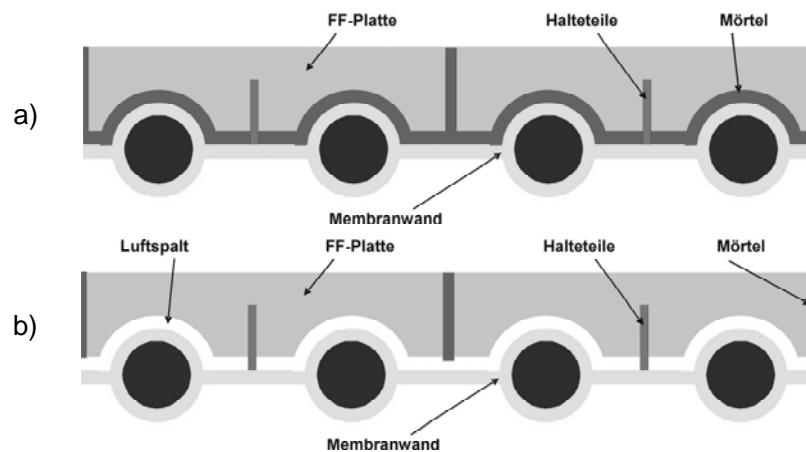


Abb. 3.3: Schematische Skizze einer konventionell befestigten Platte mit Mörtel (a) und einer hinterlüfteten Platte (b).

Stampfmassen oder Feuerfestbetone werden meist auf die Membranwände aufgebracht, die mit metallischen Stiften versehen sind, damit die Massen dort besser halten können. Die durchschnittlichen Temperaturen des an der Oberfläche des FF-Materials vorbeiströmende Rauchgases liegen im Feuerraum und dem Bereich des 1. Zuges zwischen 800°C und 1100°C , wobei vereinzelt auch höhere Temperaturen erzielt werden können. Die Temperatur auf der Rückseite des FF-Materials (der Membranwand zugewandten Seite) wird durch die Temperatur der Kesselrohre vorgegeben und liegt je nach Dampfparameter des Wärmetauschersystems und der anliegenden Rohre zwischen 250°C und 500°C . Dadurch liegt ein Temperaturgradient von mehreren Hundert Grad zwischen Oberseite und der Rückseite des FF-Materials. Abhängig von dem Korrosionsverhalten des Rauchgases gegenüber dem FF-Material, aber auch der Rohre hinter dem FF-Material, variieren die Betriebszeiten zwischen Monaten und Jahren in den Anlagen. Die Rohre hinter der Feuerfestauskleidung bestehen meistens aus warmfesten Stahl. In der Übergangszone des Bereiches, der mit FF-Material zugestellt ist, und den frei liegenden Rohrwänden sind die Stahlrohre meist

durch zusätzliche korrosionsresistente metallische Werkstoffe, die durch Cladding aufgetragen werden, geschützt.

3.2.2 Additive als Korrosionsinhibitoren

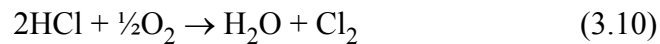
Im zweiten Teil der Arbeit geht es um Möglichkeiten der Korrosionsreduzierung am FF-Material und den metallischen Bauteilen. Wie in der Arbeit gezeigt wird sind die FF-Materialien teilweise selbst massiver Korrosion ausgesetzt und bilden keinen ausreichenden Schutz gegen einen korrosiven Angriff an den zu schützenden Metallrohren.

Ein Ansatzpunkt sind Additive, die dem Rauchgas zu gefügt werden. Dabei unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Gruppen von Additiven. Die Additive der einen Gruppe sollen die Struktur der Beläge nach deren Ablagerung verändern und auflockern und diesen absprengen, damit sich ein möglichst geringer Belag auf den Rohren bildet. Durch einen geringeren Belag ist mit weniger Korrosion zu rechnen (Albert, 2003). Als Beispiele für mögliche Additive sind bei Born (2005) MgO , Mg(OH)_2 , und $\text{Mg(NO}_3)_2$ genannt.

Die zweite Gruppe von Additiven soll aktiv durch Veränderung des Rauchgases die Korrosion reduzieren. Dazu werden geeignete Additive ins Rauchgas eingedüst um die korrosiven Verbindungen wie ZnCl_2 , das Hochtemperatur-Chlorkorrosion Korrosion in MVAs verursacht, oder KOH bzw. KCl , was zur Alkalienkorrosion am FF-Material in Biomasseverbrennungsanlagen führt (Pawlowski *et al.*, 2006), zu binden oder zu neutralisieren. Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich schon mit der Zugabe von Additiven ins Rauchgas um die Korrosion zu reduzieren, die teilweise auch in einzelnen Rost- oder Wirbelschichtanlagen (Müll, Biomasse, Kohle) mit unterschiedlichem Erfolg ausprobiert wurden (Barth & Heinz, 1996; Henderson *et al.*, 2006). Viele Prozesse dieser natürlichen und synthetischen Additive beruhen auf eine chemische oder physikalische Adsorption der Alkalien (Dou *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2005). Dabei ist die physikalische Adsorption aufgrund der nur leicht haftenden Oberflächenbindung reversibel und nur bedingt geeignet. Eine irreversible chemische Adsorption bzw. einer chemisch Reaktion ist im technischen Maßstab dem Vorzug zu geben (Wolf *et al.*, 2004).

Bei den MVAs sind besonders die Metall- und Alkalichloride korrosionsrelevant. Es soll mit Hilfe der Additive verhindert werden, dass die Metallchloride sich auf den, im Vergleich zur Rauchgastemperatur, kühlen Kesselrohren niederschlagen und durch eine anschließende Sulfatisierung im direkten Kontakt zur Kesselrohrwand Cl -Ionen freigesetzt werden, die die „aktive Korrosion“ (Kap. 3.1.3) der metallischen Bauteile initialisieren. Ebenso soll verhindert werden, dass sich Salzschmelzen auf den Rohrwänden bilden. Erstrebenswert ist somit eine Reaktion der Metall- bzw. Alkaliionen der Chloride mit dem Additiv im Rauchgas zu einer stabilen Phase. Somit bildet sich das Cl_2 nicht erst im Kontakt zur Rohrwand, sondern im Rauchgasstrom, wo

es entweder in eine stabile Phase eingebaut wird, durch Anwesenheit von H_2O nach der Deacon-Reaktion



in das gegenüber Stahl weniger aggressive HCl umgewandelt wird (Albert, 2003) oder mit dem Rauchgasstrom bis zur konventionellen Rauchgasreinigung transportiert wird, wo es aus dem Rauchgas entfernt werden kann. Eine große Rolle bei den Metallchloriden in MVAs spielt ZnCl_2 , dass bei den Verbrennungsbedingungen auf dem Rost oder im Feuerraum entweder direkt als Chlorid übergeht oder sich aus dem Oxid durch eine Reaktion mit HCl bildet (Barth & Heinz, 1996).

Die sich häufig im Anschluss an die Feuerfestzustellung befindlichen Verdampferrohrwänden mit Oberflächentemperaturen von etwa $230\text{--}325^\circ\text{C}$ sind Bereiche, in denen erstmals verstärkt mit Kondensation bzw. Desublimation der Metallchloride zu rechnen ist. Abb. 3.4 zeigt die Dampfdrücke von Chloriden und Sulfaten in einer MVA.

Um nun die Desublimation, speziell von ZnCl_2 , in dem Übergangsbereich zwischen FF-Material und Kesselrohr zu verhindern, muss die Additivzugabe und chemische Reaktion möglichst früh und bei den hohen Temperaturen des Feuerraums und des 1. Zuges von etwa 900°C erfolgen.

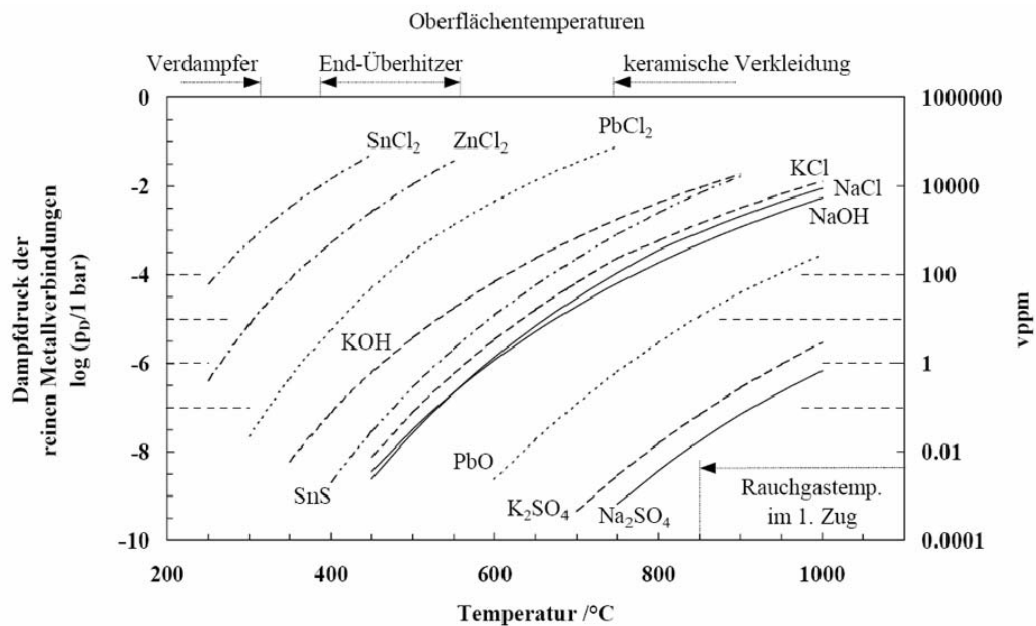


Abb. 3.4: Dampfdruck von im Rauchgas vorhandenen Metallverbindungen über den reinen kondensierten Phasen (Schroer & Konys, 2002). Auf der rechten Ordinate ist die dem Dampfdruck entsprechende Rauchgaskonzentration dargestellt. Bei einer ZnCl_2 -Konzentration zwischen 100 und 1000 vppm ist bei den Oberflächentemperaturen von Verdampfern und Überhitzern mit Desublimation zu rechnen.

4 Analysemethoden

Verschiedene mineralogische und chemische Analysemethoden wurden in dieser Arbeit angewandt um das Material entsprechend zu charakterisieren und sind in Tab. 4.1 dargestellt. Im folgenden Kapitel wird auf die einzelnen Methoden näher eingegangen.

Tab. 4.1: Analysemethoden und die damit gemessenen Proben

	SiC-Platten	Feuerfester Beton	SiC-Stampfmassen	Schlacken	Versinterte Beläge	Aschen	Reaktionsprodukte Experimente	Natürliche Speichermminerale
Porositätsmessung	✓	-	-	-	-	-	-	-
Oberflächenbestimmung	✓	-	-	-	-	-	-	-
Simultane Thermoanalyse	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
Röntgenpulverdiffraktometrie	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Röntgenfluoreszenzanalyse	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	-
Infrarot-Spektroskopie	✓	-	-	-	✓	-	-	-
Elektronenstrahlmikrosonde	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Rasterelektronenmikroskopie	✓	✓	✓	-	-	-	-	-

✓ gemessener Schwerpunkt

✓ ergänzende Messung

- keine Messung

4.1 Physikalische Parameter

Da physikalische Parameter wie offene Porosität und spezifische Oberfläche bei der Infiltration und Reaktion des Rauchgases bzw. der Aerosole mit dem Feuerfestmaterial eine wichtige Rolle spielen, werden die Größen an einer Referenzplatte und drei Platten aus zwei Müllverbrennungsanlage und einer Biomasseverbrennungsanlage bestimmt.

4.1.1 Porositätsmessungen

Die offene Porosität ist eine Standardgröße, die von Herstellern von FF-Materialien meist mit angegeben werden. Die Bestimmung erfolgt dabei nach der Norm DIN EN 993-1 (1995). Diese Methode beruht auf der Wasseraufnahme der Probe.

Mikroporen werden aber bei dieser Methode teilweise nicht erfasst und die Porosität wird zu gering angegeben (Mertz, 1991). Um auch die Mikroporosität bestmöglich zu erfassen, wurde eine Methode gewählt, in dem das verdrängte Volumen eines Gases bestimmt wird. Dazu wurden die Proben mit einem Helium Pycnometer (AccuPyc 1330, Micromeritics GmbH) gemessen. Zylindrische Proben werden in eine geeichte Probenkammer gestellt, die anschließend mit Gas gefüllt wird. Dieses wird über ein Ventil danach in eine Expansionskammer geleitet. Somit wird das durch den Probenkörper verdrängte Volumen gemessen. Aus diesem Volumen und dem Probengewicht wird die Dichte der Probe berechnet. Durch die geometrische Form und dem Gewicht der Probe wird die Rohdichte bestimmt und daraus die offene Porosität.

Um die Messungen an dem Feuerfestmaterial durchzuführen, werden Probenzylinder mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Höhe zwischen 15 und 25 mm mit einem Diamanthohlbohrer aus den Platten gebohrt. Die obersten 5 Millimeter zur Feuerraumseite werden abgesägt um einerseits die Unebenheiten des Belags zu entfernen und andererseits die Porosität im inneren Bereich der Platte zu erhalten ohne Berücksichtigung des direkten Belages. Die Proben werden vor der Messung bei 110°C 24 h getrocknet um eventuelle Feuchtigkeit aus den Proben zu entfernen.

4.1.2 Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode

Die spezifische Probenoberfläche wurde mit einem Gassorptions-Gerät (Gemini 2375, Micromeritics GmbH) bestimmt. Die Methode Brunauer-Emmett-Teller (BET), die auf die Gassorptions-Theorie beruht (Brunauer *et al.*, 1938), wird dabei angewendet.

Probenzylinder mit einem Durchmesser von 25 mm wurden bei 200°C in einem Vakuumschrank 24 h vorbehandelt, um Verunreinigungen, bedingt durch die Lagerung der Proben an Luft, zu entfernen. Unter Vakuum wird die Probe in flüssigen Stickstoff gekühlt. Das adsorptive Gas (hier Argon wegen seiner besseren Auflösung im Vergleich zu Stickstoff) wird in kontrollierten Schritten zur Probe und einer Referenzröhre zugeleitet, bis sich für den Dampfdruck p/p_0 ein Gleichgewicht einstellt. Durch die Adsorptionskurven in einem relativen Druckintervall p/p_0 von etwa 0,05 bis 0,2 kann man das Gasvolumen bestimmen, das für eine monomolekulare Beschichtung des adsorptiven Gases einer festen Oberfläche erforderlich ist. Die untere Grenze einer messbaren Oberfläche bei dem verwendeten Gerät liegt bei 0,01 m²/g. Eine Oberfläche von mindestens 0,1 m² wird benötigt, um einen Fehler der Oberfläche bei +/- 0,03 m² zu erhalten. Ideale Messungen kann man bei einer Oberfläche von etwa 1 m² erzielen.

4.1.3 Simultane Thermoanalyse (STA)

Diese Methode wird verwendet um gleichzeitig die Thermogravimetrie (TG) und die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry / DSC) einer Probe zu bestimmen. Bei der Thermogravimetrie wird eine Probe mit einer konstanten Heizrate erhitzt und gleichzeitig die Gewichtsänderung der Probe aufgezeichnet. Bei einer Freisetzung einer volatilen Phase, wie H₂O wird eine entsprechende

Gewichtabnahme aufgezeichnet. Bei der Oxidation der Probe durch die Umgebungsatmosphäre ist eine Gewichtszunahme zu beobachten.

Bei der DSC wird die Differenz der Energiezufuhr beim konstanten Aufheizprozess zwischen einer Referenzprobe und der zu untersuchenden Substanz gemessen. Dabei werden Reaktionen erkannt, bei denen eine endotherme oder exotherme Reaktionsenthalpie stattfindet. Besonders die Temperaturbereiche von Phasenübergängen wie endotherme Schmelzprozesse bzw. exotherme Kristallisation können bestimmt werden.

Für die Messungen wurde ein Gerät der Firma Netzsch verwendet (STA 449 C Jupiter[®]). Bei dieser Messanordnung befinden sich Referenzprobe (leerer Tiegel) und Probe in einem einzigen Ofen mit zwei Thermoelementen an Probe und Referenz, die die Temperaturunterschiede bei endo- bzw. exothermen Prozessen zwischen Probe und Referenz bestimmen. Gleichzeitig befindet sich der Probenträger auf einer Thermowaage. Die Probenkammer wurde bei den Messungen zur Mineralcharakterisierung und Schmelzpunktbestimmung mit dem Schutzgas Stickstoff gespült. Die Proben wurden ohne sie davor zu mahlen in Korundtiegel gemessen. Die Heizrate lag bei 10 K/min und Endtemperatur lag bei maximal 1500°C. Bei einigen Proben wurden die Messungen aber davor schon abgebrochen um die Bildung von eutektischen Schmelzen mit dem Tiegel zu verhindern. Die Proben wurden mind. 30 min bei 110°C gehalten, damit die Proben trocknen. Zur Kalibrierung wurden verschiedene Metalle im Temperaturbereich zwischen 150° bis 1450°C aus dem Kalibrierungsset von Netzsch (6.223.5-91.3) verwendet. Der Fehler bei den Temperaturmessungen ist kleiner 1%, der bei der Differenz-Kalorimetrie 3%.

Um das Oxidationsverhalten des Feuerfestmaterials an Luft bei Temperaturen von über 1000°C zu messen wurde mit dem gleichen Gerät gearbeitet. Dabei wurde aber nur die Gewichtsabnahme bzw. Zunahme aufgezeichnet. Die Temperatur wurde dazu über mehrere Tage konstant bei über 1000°C gehalten und die Probenkammer wurde mit Umgebungsluft gespült um Reaktionen des Feuerfestmaterials mit Sauerstoff zu beobachten.

4.2 Phasenanalytische, chemische und optische Analysen

4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Mit dieser Methode kann man quantitativ und qualitativ den mineralogischen Phasenbestand eines kristallinen Pulvers bestimmen. Die Methode beruht auf der Beugung einer bestimmten Wellenlänge eines Röntgenstrahls an den Gitterebenen eines Kristalls und dem daraus abzuleitenden Gitterebenenabstand der zu identifizierenden Phase anhand der Bragg-Gleichung ($2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$). Zwei Geräte wurden zur Analyse verwendet. Ein Transmissionsdiffraktometer der Firma STOE (STADI P) mit einer Kupferröhre und ein Pulverdiffraktometer (PHILIPS, PW 1710) mit einer Cobaltröhre,

welches in Reflexion arbeitet. Der Winkelbereich zwischen 5° bis $90^\circ 2\Theta$ wurde erfasst, die Schrittweite und Messzeit wurde entsprechend der Probe gewählt. Zur quantitativen und qualitativen Auswertung wurde die Software ADM, Version 6 der Firma Wassermann verwendet.

Da es sich bei den untersuchten Proben aus den Anlagen um Multiphasengemenge handelt, ist die quantitative und qualitative Auswertung der gemessenen Diffraktogramme teilweise schwierig. Es kommt zu Phasenüberlagerungen und Phasen mit einem Volumenanteil von weniger als 5 bis 10 % können in der Regel nicht erfasst werden. Ebenso können amorphe Phasen auf Grund der fehlenden kristallinen Struktur nicht erfasst werden. Durch den unterschiedlichen Kristallisationsgrad und der damit verbundenen Halbwertsbreite der Peaks einzelner Phasen kann es zu Überlagerungen kommen. Durch Textureffekte kann es durch veränderte Peakintensitätsverhältnisse zur Überbewertung der kristallinen Phasen bei den quantitativen Abschätzungen kommen. Aus diesem Grunde wird in der Arbeit diese Methode nur in einem Fall zur Quantifizierung herangezogen, wo das Material sehr gut kristallisiert und bekannt war.

4.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Mit der RFA werden qualitativ und quantitativ die Elemente einer Probe bestimmt. Dazu wird das Probenmaterial mit Röntgenstrahlen beschossen, wodurch die enthaltenen Elemente zur Eigenstrahlung angeregt werden. Mit einem Analysatorkristall werden die einzelnen elementspezifischen Wellenlängen unterschieden und mit einem nachfolgenden Detektor die Intensität der einzelnen Wellenlängen erfasst. Da auch Mineralphasen mit einem sehr hohen Schmelzpunkt bestimmt wurden, wie SiC-reiches FF-Material, werden zur quantitativen und qualitativen Bestimmung Pulverpresstabletten verwendet. Der Vorteil an dieser Präparationsmethode liegt auch daran, dass die volatilen Elemente in den Proben erhalten bleiben. Das getrocknete Probenmaterial wird fein gemahlen, wobei bei den SiC-haltigen Proben Mörser aus Wolframcarbid auf Grund der hohen Härte von SiC verwendet wurden. Etwa 6 g der Proben wurden mit „Hoechst Wachs C Micropulver“ im Verhältnis 1 : 4 homogen vermischt und bei einem Druck von 210 bar zu einer Tablette gepresst.

Analysiert wurde an einem wellenlängendispersiven RFA vom Typ Bruker axs, S4 Pioneer mit einer Kupferröhre. Der statistische Analysefehler ist bei mehr als 10% des gemessenen Elementes besser 0,1%, bei 1% besser 0,01%, bei 0,1% besser 10 ppm. Da aber für die Analysen keine geeigneten Standards zur Verfügung standen, können Fehler bei der Matrixkorrektur aufgetreten sein und die Gesamtsummen teilweise stark von 100% abweichen.

4.2.3 Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)

Diese Methode wird verwendet um Molekülgruppen im Probenmaterial zu detektieren. Die Probe wird mit Licht aus dem IR-Wellenlängenbereich bestrahlt. Dabei werden Moleküle bei entsprechender Energie und Wellenlänge des einfallenden Strahls zu

Schwingungen angeregt und diese Wellenbereiche des einfallenden Strahls absorbiert. Auf der Rückseite der Probe wird die Intensität des primären Lichtstrahls für die einzelnen Wellenlängen detektiert. Die für bestimmte Molekülgruppen charakteristischen Absorptionsbanden durch die Molekülanregung werden bei entsprechender Wellenzahl $1/\lambda$ (Einheit cm^{-1}) aufgezeichnet. Ziel war es bei diesen Messungen die eventuell vorhandenen OH- bzw. H_2O -Schwingungen im benutzten FF-Material zu messen. Bei dem hier verwendeten Fourier-Transform-Infrarot (FT-IR) Spektrometer EQUINOX 55 der Firma Bruker kann man sowohl im Mittleren Infrarot (MIR) mit Wellenzahlen zwischen 4000 bis 400 cm^{-1} als auch im Nahen Infrarot (NIR) mit Wellenzahlen zwischen 12500 bis 4000 cm^{-1} messen, um sowohl die Grundschrwingungen als auch die Obertöne und die Kombinationsschwingungen zu erfassen. Gemessen wurde im Durchstrahlverfahren wobei 2 mg der fein gemahlenden Probe mit 200 mg KBr-Pulver zu einer Tablette gepresst wurden.

4.2.4 Elektronenstrahlmikrosonde (EMS)

Diese Analysetechnik beruht auf röntgenmikroanalytische Untersuchungen der Probe. Die Elektronenstrahlmikrosonde wurde verwendet um ortsauflösend die chemische Zusammensetzung der Proben zu bestimmen. Quantitative Punktanalysen sowie Elementverteilungsanalysen wurden durchgeführt. Gleichzeitig wurde mit diesem Gerät eine elektronenoptische Auswertung des Gefüges der Proben vorgenommen.

Für die Analysen werden polierte Oberflächen benötigt. Dazu werden die Proben in Harz (Araldit F) eingebettet, die Oberseite angeschliffen und mit abnehmender Körnung fein poliert. Um wasserlösliche Phasen nicht zu zerstören wird dies weit möglichst wasserfrei gemacht. Die Oberfläche wird anschließend mit Kohlenstoff bedampft um eine leitende Fläche zu erhalten. Speziell bei den nitridisch gebundenen SiC-Platten sind auf Grund der extremen Härte der SiC-Körner große Probleme bei der Präparation aufgetreten, da die feinkörnige, viel weichere Matrix zwischen den harten SiC-Körnern bei unvorsichtigem Polieren zu stark entfernt wurde und nur die SiC-Körner reliktisch übrig geblieben sind.

Zur Analyse wurden Geräte von CAMECA benutzt. Der Großteil der Analysen wurde an einem Gerät vom Typ SX50 durchgeführt, einige Messungen dann aber am Nachfolgegerät einer SX100. Beide Geräte sind mit fünf Kristallspektrometern ausgestattet, mit deren Hilfe eine quantitative und qualitative wellenlängendispersive Analyse durchgeführt wird. Die Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Strahlstrom von 20 nA durchgeführt. Die laterale Röntgenauflösung liegt durch multiple Streueffekte bei etwa $1 \mu\text{m}$. Dadurch bedingt können kleinere Körner und Phasen nicht getrennt voneinander analysiert werden. Die Matrixkorrekturen wurden nach dem Modell von Pouchou & Pichoir (1984) mit dem Programm PAP durchgeführt. Die analysierten Elemente mit den verwendeten Standards sind samt Standardabweichungen und Kristallen in Tab. 4.2 angegeben. Die Messzeit auf den Peaks der Elemente betrug 10 Sekunden, im

Hintergrund 5 Sekunden. Bei der Stickstoffanalyse wurde aufgrund der geringen Zählrate eine Messzeit von 30 Sekunden auf dem Peak gewählt.

Tab. 4.2: Für die Mikrosondenanalysen verwendeten Kristalle und die benutzten Standards mit der jeweiligen Standardabweichung (2σ). Messbedingungen: 15 kV, 20 nA, 10 sec. Peak, 5 sec. Hintergrund, Ausnahme N: Peak 30 sec, Hintergrund 10 sec.

Element	Linie	Spektrometerkristall	Standard	2σ (%)
N	K_{α}	PC1	Synth. Si_3N_4	2,20
Si	K_{α}	TAP	Wollastonit	0,33
Ti	K_{α}	PET	Ilmenit	0,37
Al	K_{α}	TAP	Korund	0,24
Cr	K_{α}	LIF	Eskolait	0,19
Fe	K_{α}	LIF	Hämatit	0,66
Mn	K_{α}	LIF	Ilmenit	1,30
Ni	K_{α}	LIF	Bunsenit	0,20
Cu	K_{α}	LIF	Kupfer	0,66
Mg	K_{α}	TAP	Periklas	0,14
Ca	K_{α}	PET	Wollastonit	0,08
Na	K_{α}	TAP	Albit	0,20
K	K_{α}	PET	Orthoklas	0,27
P	K_{α}	PET	Apatit	0,52
S	K_{α}	PET	Sphalerit	0,35
Cl	K_{α}	PET	Vanadinit	1,60
Zn	K_{α}	LIF	Sphalerit	1,40
Pb	K_{α}	LIF	Vanadinit	1,30

Bei den Elementverteilungsbildern wurde abhängig von der Probe ein Kompromiss zwischen guter Auflösung und vertretbarem Zeitaufwand gewählt. Die Auflösung lag zwischen 1 und 4 μm , die Messzeit pro Punkt wurde zwischen 20 und 100 ms gewählt um eine ausreichende Zählrate zu erzielen. Speziell das Element Stickstoff benötigt auf Grund seines schwachen Signals eine längere Messzeit.

Da das neue Gerät SX100 mit einem energiedispersiven Detektor ausgestattet ist, können damit zeitgleich zur wellenlängendispersiven Analyse ebenfalls qualitative und quantitative energiedispersive Analysen durchgeführt werden. Durch entsprechende Software von CAMECA können an dem neuen Gerät bei den Elementverteilungsbildern die Zählrate der einzelnen Elemente mit Hilfe der entsprechenden Standards quantifiziert und in Gewichtsprozent dargestellt werden. Die Bildverarbeitungssoftware ermöglicht die Erfassung des Modalgehalts einzelner Phasen.

Von den Syntheseprodukten aus den Experimenten wurden jeweils an Streupräparaten Elementverteilungsbilder gemessen. Die Auflösung pro Messpunkt beträgt dabei 2 μm . Jeder einzelne Messpunkt wurde dann mit der Cameca Software SX mit Hilfe von Standards quantifiziert. Dabei ist Aufgrund der Auflösung, der sehr geringen Messzeit pro Punkt (0,005 sec.) und der Vernachlässigung des Hintergrundes mit einer größeren Messungenauigkeit als bei den quantitativen Einzelpunktmessungen zu rechnen. Für die Identifizierung einzelner Phasen ist die Genauigkeit aber ausreichend. Aus jeweils 2048

Messpunkten dieser Bilder werden repräsentative pseudoternäre Elementverteilungen dargestellt. Um die Messungenauigkeit und Löcher zwischen den einzelnen Körnern zu berücksichtigen, werden Quantifizierungen unter 3 Gew.-% als Null gewertet. Dies führt zu Artefakten bei den Diagrammen.

4.2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Korrosionsphasen der Reaktionsprodukte von Rauchgas und Feuerfestmaterial sind sehr feinkörnig ($< 100\mu\text{m}$) und um die Morphologie und das Gefüge der Proben im Mikrometermaßstab zu erkennen, wurden einige Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Bruchflächen von FF-Material wurden auf einen leitenden Träger befestigt und mit Silber besputtert.

Das verwendete Gerät war ein REM Leica Cambridge Instruments S360 mit UHV Dewar X-flash Detektorsystem mit dem EDX-Softwaresystem Easy Use/DER288M. Verwendet wurde eine Wolframkathode. Der Arbeitsabstand betrug 25 mm, die Beschleunigungsspannung 15 kV und der Strahlstrom 20pA.

5 Experimentelles

5.1 Versuche an Feuerfestmaterialien

5.1.1 Oxidationsverhalten von Feuerfestmaterialien

Um das Oxidationsverhalten einer unbenutzten nitridgebundenen SiC-Platte zu simulieren, und damit Rückschlüsse auf die Veränderungen der Platten durch den Einfluss einer heißen oxidierenden Umgebung zu gewinnen, wurde ein Stück des Materials bei 1000 °C mehrere Tage bei Luftatmosphäre gehalten. Mit Hilfe der STA konnte kontinuierlich das thermogravimetrische Verhalten von einer durch den Tiegel vorgegebenen geringen Menge (etwa 40 mg) an Probenmaterial über 66 h gemessen werden. Ebenso wurde ein Zylinder derselben Platte mit dem Durchmesser von 25 mm und 20 mm Höhe in einem Ofen bei 1000°C 124 h gehalten und am Anfang, am Ende und zwischen durch das Gewicht auf einer externen Waage bestimmt. Dazu musste die Probe jeweils aus dem Ofen herausgenommen und an Luft abgekühlt werden. Um die thermische Beanspruchung durch das plötzliche Abkühlen gering zu halten, wurde die Probe nur dreimal (nach 45h, 88h und 112h) aus dem Ofen herausgenommen. Ebenso wurde die Porosität und spezifische Oberfläche am Anfang und Ende des Versuchs bestimmt.

5.1.2 Feuerfestmaterialien mit alkalienreichem Belag

Die Beläge in Müll, aber speziell in Biomasseverbrennungsanlagen sind teilweise reich an Alkalien. Deshalb werden Zylinder der oben genannten SiC-Platte mit alkalienreichen Belägen bedeckt und 3 Tage bei Temperaturen zwischen 950 und 1100°C lang in einen Ofen bei oxidierender Luftatmosphäre gehalten. Als Beläge wurden Kaliumhydroxid, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Asche und fein gemahlene Schlackeanbackungen aus der Biomasseverbrennungsanlage C gewählt. Die Temperaturen, die zwischen 950 und 1100°C lagen, wurden jeweils so gewählt, dass das Hydroxid, Sulfat und Karbonat als Schmelze vorlag. Der Schmelzpunkt der Schlacke und Asche wurde nicht überschritten. Simuliert werden sollte das korrosive Verhalten der Beläge auf das FF-Material. Danach wurden die Proben senkrecht zur Belagsoberfläche präpariert um die Proben mit der Elektronenstrahlmikrosonde zu analysieren.

5.2 Stabilitätsversuche von Additiven in rauchgasähnlicher Atmosphäre

Um das Verhalten geeigneter Precursor bzw. Additive im Rauchgas einer Verbrennungsanlage zu simulieren wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Das Schema ist in Abb. 5.1 dargestellt und die einzelnen Versuche werden im Folgenden näher beschrieben.

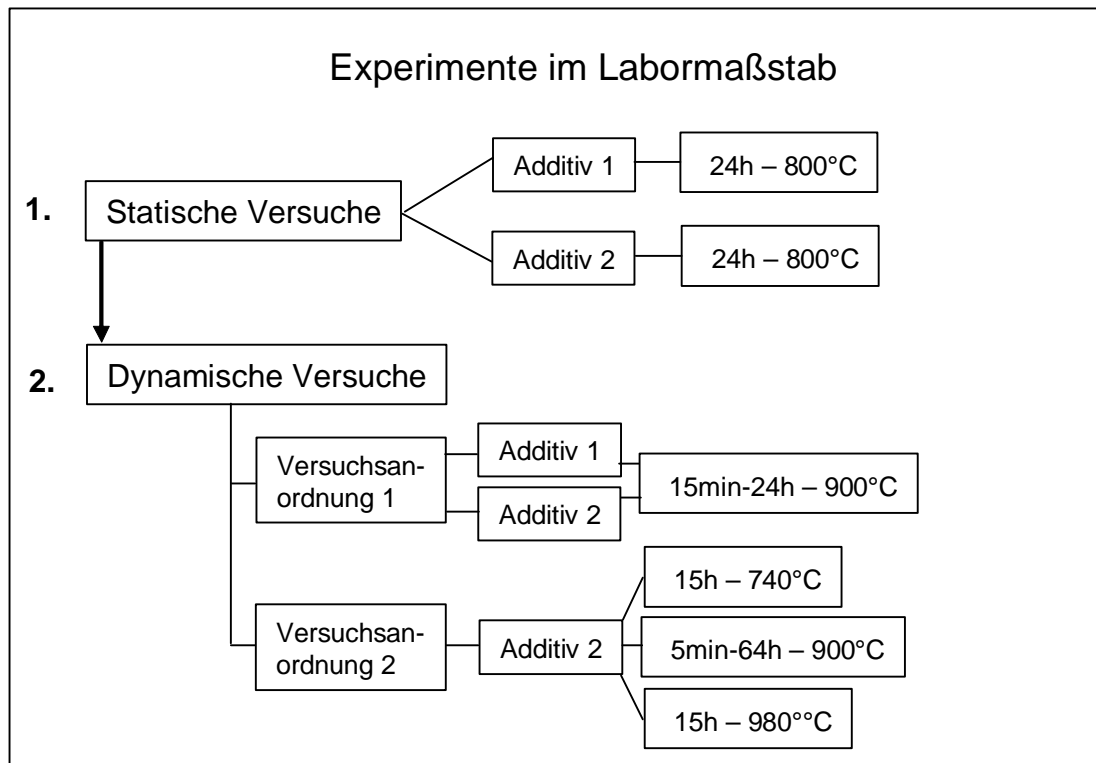


Abb. 5.1: Schematische Darstellung zu durchgeführten Experimenten mit Additiven im Labormaßstab.

5.2.1 Statische Versuche im geschlossenen System

Ziel dieser Versuche sollte sein, zu untersuchen, ob die gewünschten Reaktionen zwischen Additiv und den Elementen aus dem Rauchgas in einem geschlossenem System und einer Verweildauer von 24 Stunden stattfinden und thermodynamisch möglich sind. Diese Versuche wurden in einer Hydrothermalanlage (Cold seal pressure vessel) (Luth & Tuttle, 1963) durchgeführt. Dabei wird Material, das das Rauchgas simuliert, und ein Additiv in Form eines fein gemahlten Pulvers vermischt und wenige mg in ein Goldröhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von 18 mm gefüllt. Als Rauchgasphase wird ZnCl_2 gewählt, da diese Cl-Verbindung in Anlagen vorkommt und eine bedeutende Rolle bei den Korrosionsprozessen spielt. Da ZnCl_2

sich sehr stark hygroskopisch verhält, ist mit einem Anteil von H_2O in dem System zu rechnen. Das Goldröhrchen wird in einem Lichtbogen beidseitig gasdicht verschweißt. Das mit Probenmaterial befüllte Röhrchen wird in einen Autoklaven gesetzt und durch einen externen Ofen auf 800°C erhitzt. Um zu verhindern, dass das gasdichte Röhrchen durch den entstehenden Gasdruck bei der Volumenausdehnung der erwärmten Luft im Röhrchen und der sich bildenden Gasphase von ZnCl_2 ab 732°C zerreißt, wird ein Gegendruck von 500 bar durch das Druckmedium Wasserdampf angelegt. Eine genaue Beschreibung der Apparatur findet sich bei Lindhuber (1977). Die Probe wird 24 h bei der eingestellten Temperatur gehalten und danach isobar abgekühlt. Das Syntheseprodukt wird mittels Mikrosonde und Röntgendiffraktometrie qualitativ und quantitativ analysiert.

Die Versuchsbedingungen in der Hydrothermalanlage sind in Tab. 5.1 dargestellt.

Tab. 5.1: Versuchsparameter für Hydrothermal-Experiment bei statischem Versuch

Additiv:	Additiv 1 (Wollastonit)
Rauchgas:	ZnCl_2
Verhältnis Additiv – Rauchgas:	Stöchiometrisch auf Hardystonit
Temperatur:	800°C
Druck:	500 bar
Versuchsdauer:	24 h
System:	Geschlossen

5.2.2 Dynamische Versuche im offenen System

Um die Versuche den Gegebenheiten einer MVA anzupassen, hat das synthetische Rauchgas bei den zwei weiteren Versuchsanordnungen die Möglichkeit das System zu verlassen (Abb. 5.1) bevor eine Reaktion mit dem Additiv stattfinden kann, die durch eine träge Kinetik geprägt wäre.

5.2.2.1 Versuchsanordnung 1

Bei dieser offenen Versuchsanordnung werden zwei Versuchsreihen mit jeweils unterschiedlichen Additiven bei 900°C 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 12 h und 24 h im Ofen gehalten. Als synthetisches Rauchgas wird ZnCl_2 im Überschuss mit dem jeweiligen Additiv vermischt (Abb. 5.1a). In Tab. 5.2 sind die Versuchsparameter beschrieben.

Tab. 5.2: Versuchsparameter für die dynamischen Versuche nach Anordnung 1

Additiv:	Additiv 1 bzw. Additiv 2
Rauchgas:	ZnCl_2
Verhältnis Additiv – Rauchgas:	Überschuss Zn
Temperatur:	900°C
Druck:	Atmosphären Druck
Versuchsdauer:	15 min - 24 h
System:	offen

5.2.2.2 Optimierte Versuchsanordnung 2

Um zu verhindern, dass die Schmelze des ZnCl_2 , die das Rauchgas simulieren soll, schon mit dem Additiv reagiert bevor es als reine Gasphase vorliegt, ist in einem weiteren Versuchsaufbau das ZnCl_2 räumlich von dem Additiv getrennt (Abb. 5.1b). Erst als Gasphase kann es das Additiv durchströmen und mit diesem reagieren. Die Versuchsdauer variierte zwischen 5 min bis zu 64 h bei Temperaturen über der Verdampfungstemperatur von ZnCl_2 (732°C).

Tab. 5.3: Versuchsparmeter für die dynamischen Versuche nach Anordnung 2

Additiv:	Additiv 2
Rauchgas:	ZnCl_2
Verhältnis Additiv – Rauchgas:	Überschuss Zn
Temperatur:	740°C - 900°C - 980°C
Druck:	Atmosphären Druck
Versuchsdauer:	5 min - 64 h
System:	offen - nur ZnCl_2 -Gas

In beiden Versuchsaufbauten existiert kein Temperaturgradient, da der gesamte Versuchsaufbau bei einer konstanten Temperatur gehalten wird und das nicht an der Reaktion beteiligte Rauchgas kann aus dem nach oben hin offenen Behälter das System verlassen.

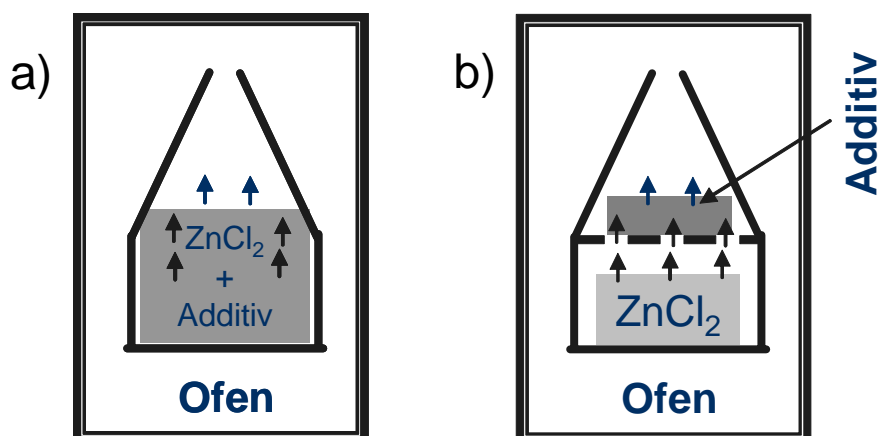


Abb. 5.1: a): Versuchsaufbau 1: Additiv und ZnCl_2 vermisch im offenen Tiegel
b): Versuchsaufbau 2: ZnCl_2 kann erst als Gasphase mit Additiv in Kontakt kommen und miteinander reagieren.

6 Ergebnisse – Korrosionsprozesse im System Feuerfestmaterial-Rauchgas

6.1 Vergleich von Platten aus drei unterschiedlichen Anlagen - Alkalienkorrosion

6.1.1 Probenherkunft

Für die Untersuchungen standen vier identische Platten der Bezeichnung JuSyS® 6 Flow von der Firma Jünger + Gräter zur Verfügung, die mineralogisch und chemisch charakterisiert und an denen Korrosionsmechanismen aufgezeigt werden. Diese Typen von Platten, die in mindestens 28 europäischen Anlagen Verwendung finden, bestehen aus Siliziumcarbid (etwa 75 %) mit einer nitridhaltigen Bindung. Eine Porosität von < 15 % wird angegeben (Bestimmt nach DIN EN 993-1). Diese Angaben stammen vom Hersteller. Die Platten werden mit metallischen Haltern und Gießmassen direkt an die Membranwände angebracht (Abb. 3.3 a). Die Platten A und B stammen jeweils aus dem Feuerraum zweier Müllverbrennungsanlagen (MVA A, MVA B). Eine dritte Platte C stammt aus einer Biomasseverbrennungsanlage (BVA C) mit einer Leistung < 10MW. In den Anlagen A und B wird Hausmüll verbrannt. In der Anlage C Holzhackschnitzel und Althölzer der Kategorie A I. Die Einsatzzeit dieser Platten belief sich auf etwa 8000 bis 12000h. Die Temperaturen des Rauchgases im Kontakt zu den Platten bzw. deren Beläge betrugen um die 1000°C. Weiterhin stand eine nicht eingebaute Platte als Referenz zur Verfügung.

6.1.2 Chemische Zusammensetzung der Proben

Die Bindemittelmatrix um die SiC-Körner besteht in der Referenzplatte aus einem sehr feinen nadeligen Geflecht (z.T. < 1µm) (Abb. 6.1), das sich aus den Hauptelementen Si, Al, O und N zusammensetzt.

Quantitative Messungen der Bindemittelmatrix mit der EMS (s. Anhang Tab. 12.1) geben einen gemittelten Si-Gehalt von 33 Gew.-%, 8 Gew.-% Al und 14 Gew.-% N wieder. Aufgrund dieser Zusammensetzung handelt es sich bei der Bindemittelmatrix nicht um reines Siliziumnitrid sondern um Sialone, eine Mischkristallreihe zwischen Si_3N_4 und Al_2O_3 . Die Daten streuen auf Grund von Inhomogenitäten des Materials um mehr als 10%. Einzelnen Nadeln, die z.T. kleiner als 1 µm sind, können quantitativ nicht aufgelöst werden. Vereinzelt sind noch Spuren von Alkalien, Erdalkalien, Eisen, Chlor und Schwefel vorhanden. Des Weiteren sind einzelne Al_2O_3 -Körner in der Platte zu finden.

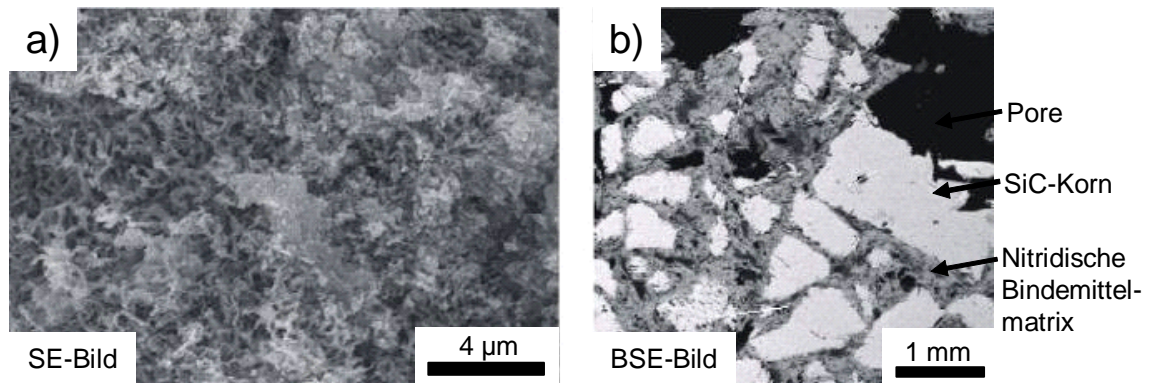


Abb. 6.1: a) Detailaufnahme der Bindemittelmatrix der Referenzplatte im Rasterelektronenmikroskop
b) Übersichtsaufnahme der Probe im Anschliff

Die dem Rauchgas zugewandten Oberseiten der drei Platten zeigen einen braunen festen Belag wie Abb. 6.2 zeigt. Bei der Platte aus einer MVA ist diese Schicht nur wenige μm dick und bildet eine ebene Fläche auf der augenscheinlich makroskopisch unveränderten SiC-Platte. Bei der Probe aus der MVA B ist diese Schicht unebenen und warzig. Unter diesem braunen Belag befindet sich eine etwa 500 μm dicke dunkelgraue poröse Schicht, die sich bereits makroskopisch von dem Feuerfestmaterial darunter unterscheidet. Bei der Platte C aus der BVA ist die Unebenheit der braunen Oberfläche noch viel stärker ausgeprägt und die dunkelgraue, sehr poröse Schicht ist etwa 5000 μm dick. Erst darunter ist das typische makroskopische Gefüge des Feuerfestmaterials zu erkennen (Abb. 6.2).

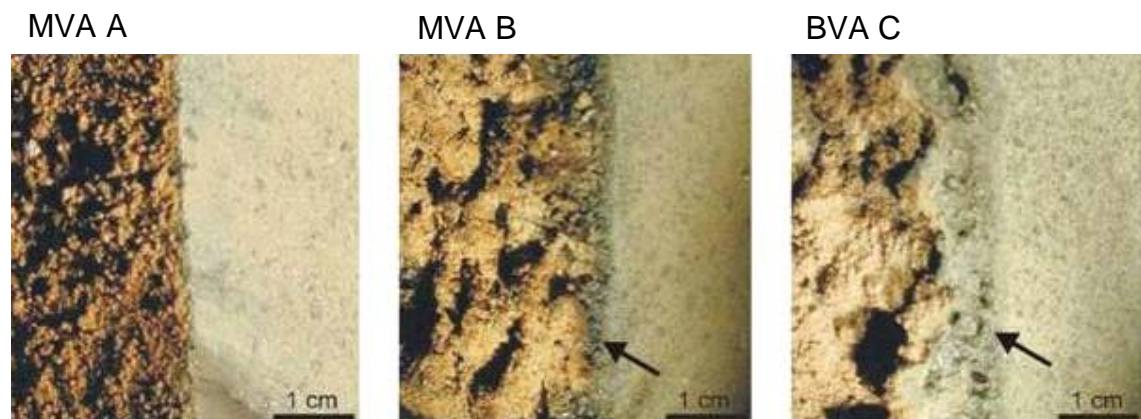


Abb. 6.2: makroskopische Aufnahmen der Platten. Auf der linken Seite jedes Bildes ist die dem Feuerraum zugewandte Seite mit dem typisch braunen Belag. Auffällig ist die dunkle poröse Schicht unter dem Belag in den Platten der Anlage MVA B und BVA C. Das untere Ende dieser Schicht ist mit einem Pfeil markiert.

Alle braunen Beläge auf den dem Rauchgas zugewandten Seiten bestehen vorwiegend aus Silikaten. In der porösen Schicht direkt unter dem Belag aus der Platte C befinden sich SiC-Körner, die von der Bindemittelmatrix umgeben sind. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei der dunklen, porösen Schicht um verändertes FF-Material handelt und

nicht um eine sekundäre Ablagerung einer Asche- oder Schlackeschicht. Bei Platte B ist diese Schicht nicht so stark ausgebildet, bei der Platte A fehlt dieser so veränderte Bereich unter dem Belag. Dieser Bereich mit Belag und verändertem FF-Material stellt eine Korrosionsschicht dar, die mit zunehmender Standzeit weiter in die Platte eindringt. Auf die Elementverteilung in diesen Korrosionsschichten unterhalb des Belags wird im Folgenden näher eingegangen.

Siliziumverbindungen sind in allen Platten in dem Bindemittel zwischen den SiC-Körnern verteilt. In der Platte B ist zusätzlich metallisches Silizium vorhanden. Unterschiede ergeben sich bei Stickstoff. In der Platte A ist er über die obersten 6 mm der Platte homogen – ähnlich zur Referenzplatte – in der Matrix verteilt. In der Platte der MVA B ist in den ersten 4 mm Stickstoff nur vereinzelt vorhanden, da er nur in kleinen Nestern zu detektieren ist. Erst im unteren Bereich ist er in der Matrix gleichmäßig verteilt. In der Probe C aus dem Biomassekraftwerk fehlt der primär vorhandene Stickstoff fast vollständig und nur vereinzelt können geringe Spuren nachgewiesen werden. Somit sind dort keine Sialone in der Bindemittelmatrix vorhanden.

Kalium, Natrium und Calcium sind Elemente, die im Rauchgas typischer Weise vorkommen (Born, 2005). In der unbenutzten Platte sind sie nur vereinzelt in kleinen Mengen vorhanden, wie Abb. 6.3 zeigt. Somit stammt der Großteil der detektierten Alkalien und Erdalkalien in den korrodierten Platten aus dem Rauchgas.

In dem ersten Millimeter der Platte A ist Kalium und Natrium angereichert (Abb. 6.4, Abb. 6.8, Abb. 6.9). Danach schließt sich eine an Alkalien verarmte Zone von einigen Millimetern an. Calcium ist in diesem Bereich hingegen angereichert mit bis zu 9 Gew.-% Ca. Tiefer in der Platte ist Kalium wieder in der Matrix homogen angereichert. In den Anreicherungszone sind 2 – 5 Gew.-% K und maximal 2,5 Gew.-% Na in der Bindemittelmatrix (s. Anhang Tab. 12.2).

Bei der Platte B aus der MVA B sind die Alkalien in dem oberen Bereich stärker angereichert und reichen auch tiefer in die Platte hinein (Abb. 6.5, Abb. 6.8, Abb. 6.9). Bis zu 8 Gew.-% K und 4 Gew.-% Na sind vorhanden. Dies ist auch der Bereich in dem – falls überhaupt – nur sehr geringe Mengen an Stickstoff vorhanden sind (Abb. 6.7). Der Ca Gehalt liegt dagegen bei unter einem 1 Gew.-% mit Ausnahme von lokalen Anreicherungen, die primär sein können oder Ablagerungen in größeren Poren (s. Anhang Tab. 12.3)

Die Platte C aus der BVA hat eine sehr hohe K-Anreicherung bis zu 13 Gew.-% im obersten Bereich (Abb. 6.6, Abb. 6.8). Die Menge an K nimmt auf den ersten 2 mm aber sehr stark ab. Natrium ist im obersten Bereich mit bis zu 1 Gew.-% nur recht gering angereichert (s. Anhang Tab. 12.4). Im rückwärtigen Teil der Platte, der hier bei allen drei Proben im Kontakt mit der Gießmasse stand, kommt es wiederum zu einer Zunahme von Kalium und Natrium. Calcium spielt hier in der Platte keine Rolle. Die Alkalien in allen drei Proben sind nicht nur entlang von größeren Rissen oder Poren angereichert, sondern dringen über die komplette Bindematrix in die Platte ein. Tab.

12.2 bis Tab. 12.4 im Anhang und die Elementverteilungsbilder in Abb. 6.4 bis Abb. 6.6 verdeutlichen diese Ergebnisse. Die Verteilung der Elemente Si, N, K und Na in der Bindemittelmatrix sind dort dargestellt. Da die laterale Auflösung bei $4\text{ }\mu\text{m}$ liegt, ist nur eine gemittelte Elementverteilung über die zum Teil viel feinkörnigeren Strukturen dargestellt. Ergänzend dazu sind in Abb. 6.7 bis Abb. 6.10 Linienprofile senkrecht zur Korrosionsschicht der drei korrodierten Platten dargestellt. Der Startpunkt liegt jeweils knapp unter dem braunen Belag und reicht etwa 1 cm in die korrodierte Platte. Die Elemente N, K, Na und Ca sind dargestellt. Die unterschiedliche Skalierung der einzelnen Profile ist zu beachten.

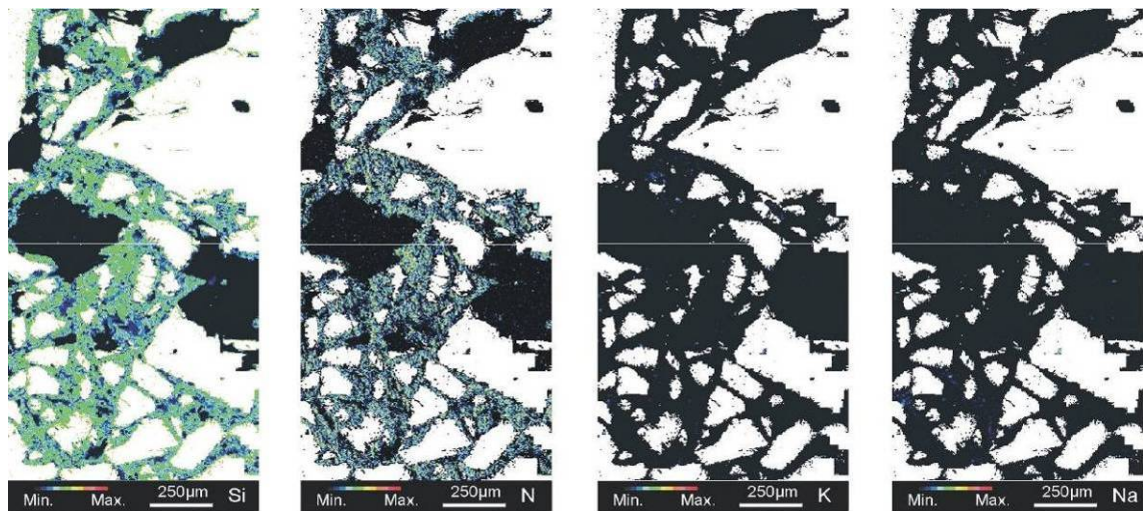


Abb. 6.3: Elementverteilung in der Referenzplatte. Die SiC-Körner in der Bindemittelmatrix sind weiß dargestellt, die großen Poren schwarz.

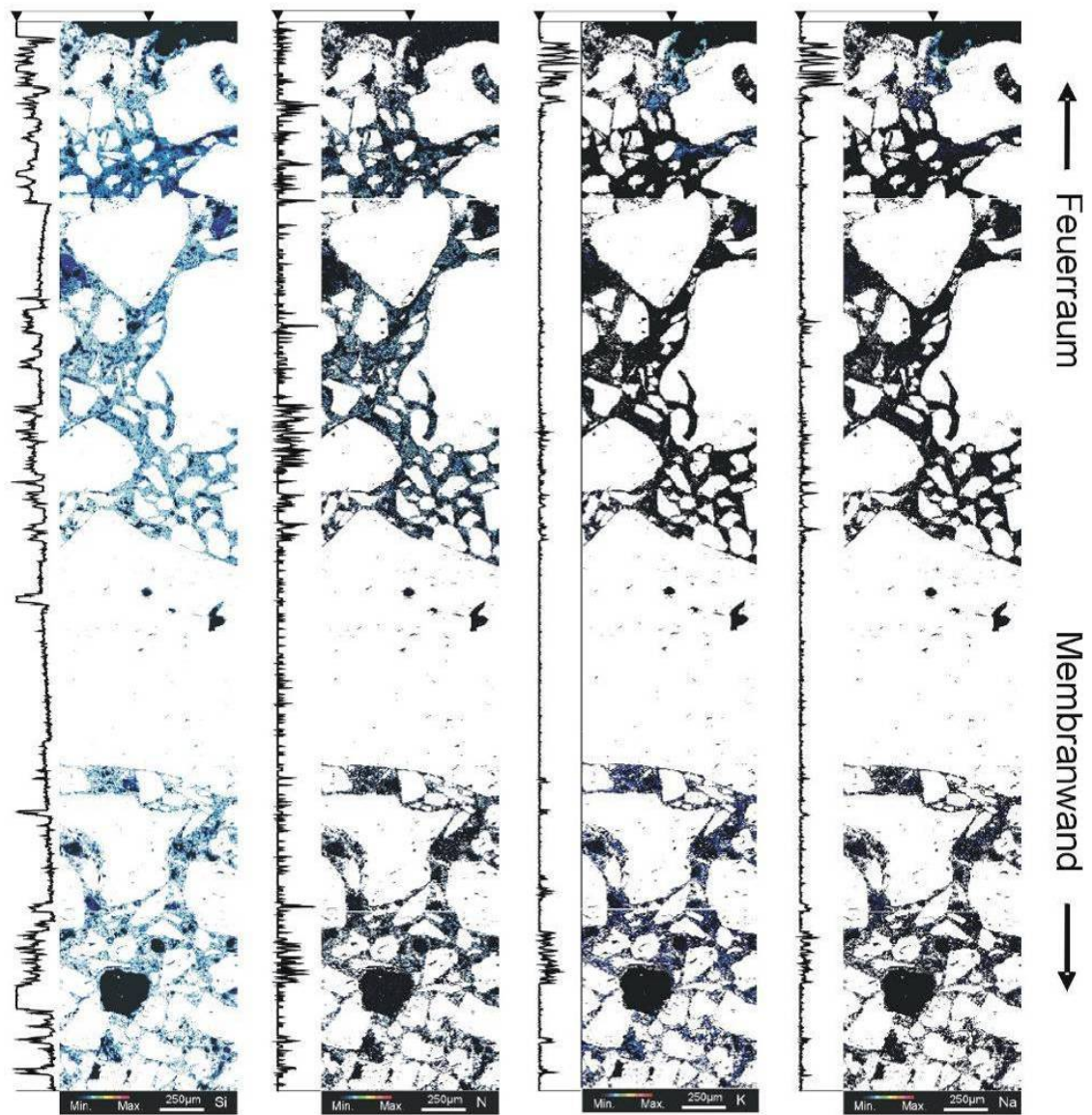


Abb. 6.4: Elementverteilung von Si, N, K und Na in der Platte aus MVA A. Links von den Elementverteilungsbildern jeweils ein Linienprofil (Intensität nicht skaliert).

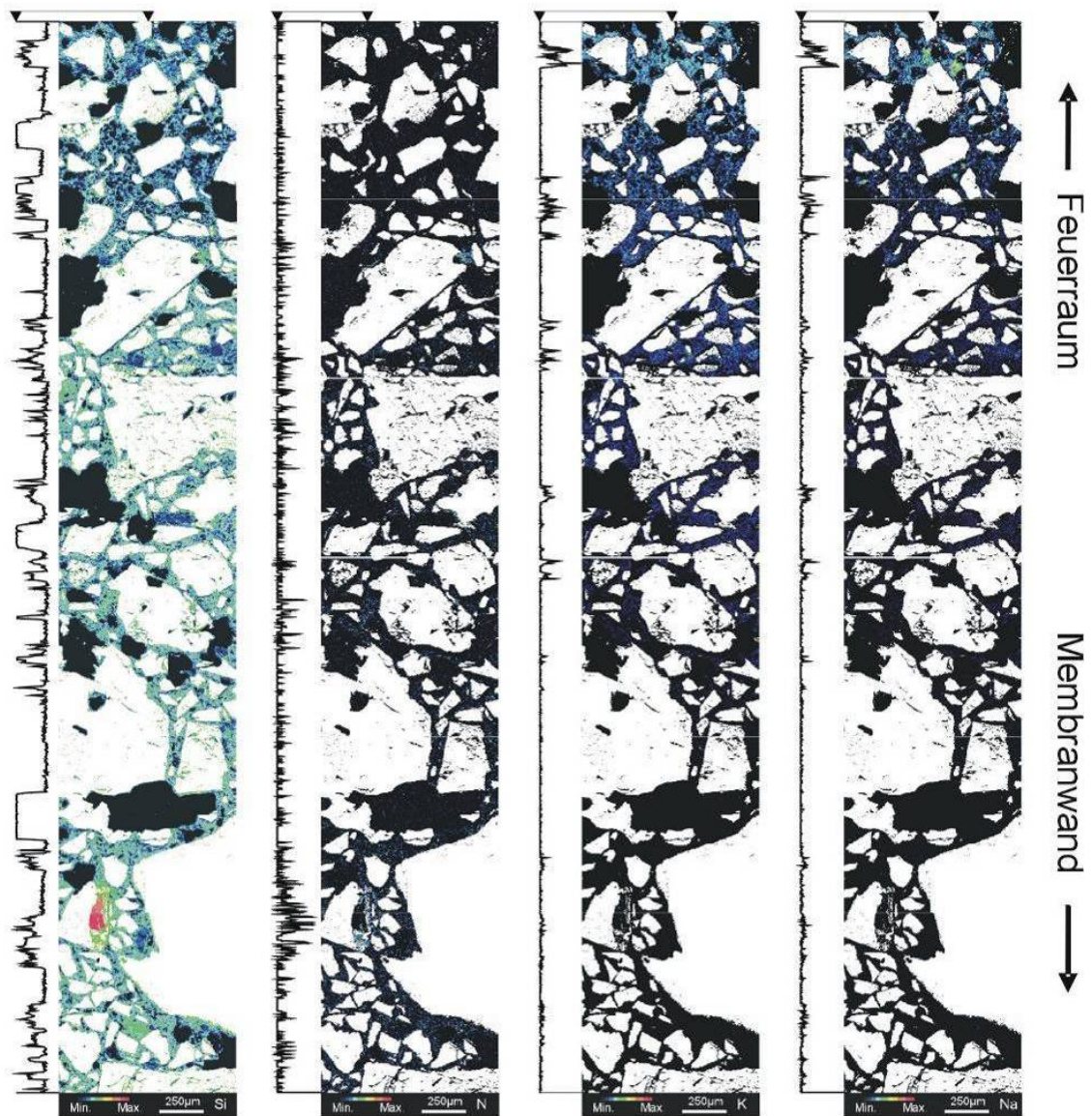


Abb. 6.5: Elementverteilung von Si, N, K und Na in der Platte aus MVA B. Links von den Elementverteilungsbildern jeweils ein Linienprofil (Intensität nicht skaliert).

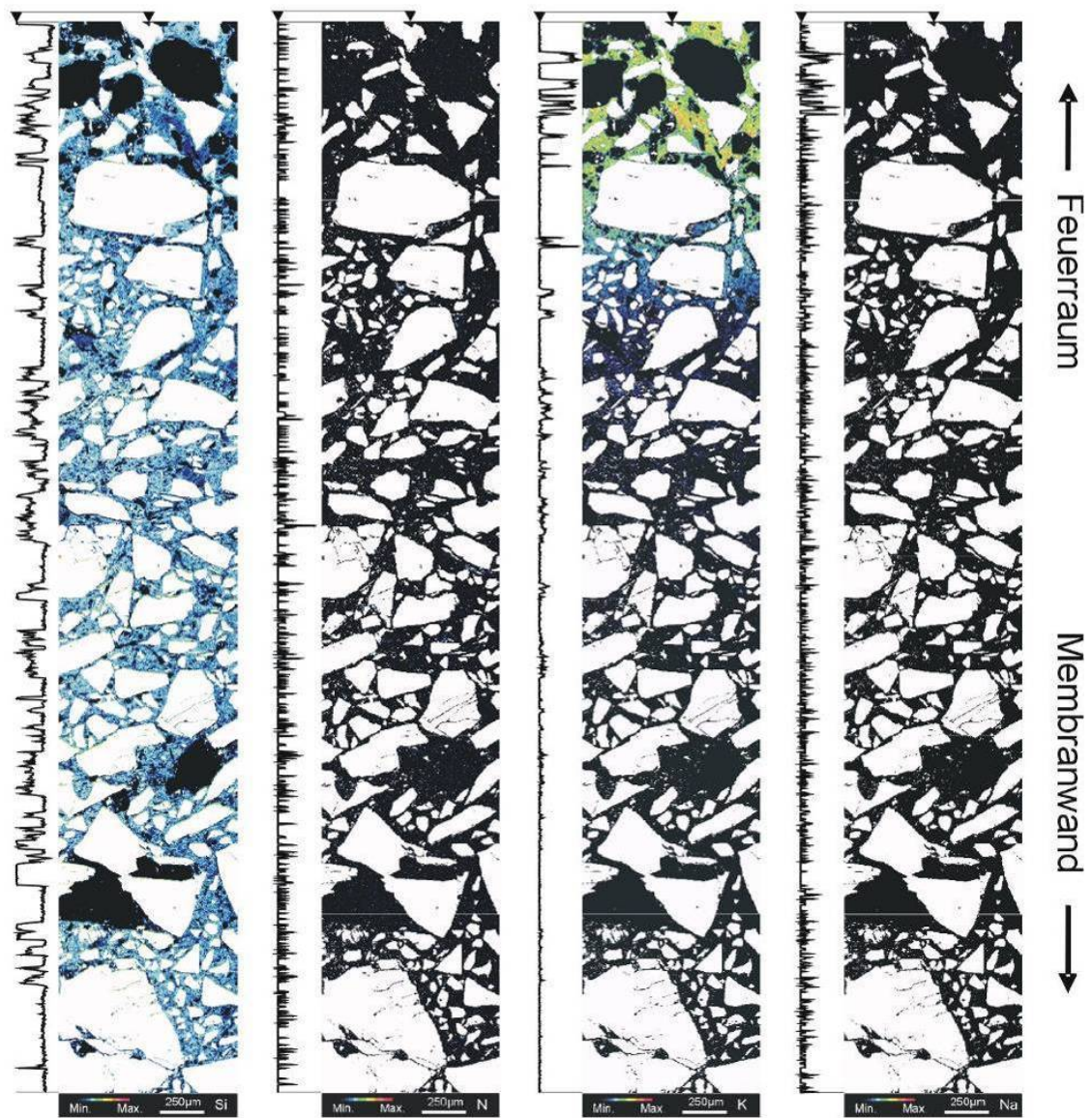


Abb. 6.6: Elementverteilung von Si, N, K und Na in der Platte aus BVA C. Links von den Elementverteilungsbildern jeweils ein Linienprofil (Intensität nicht skaliert).

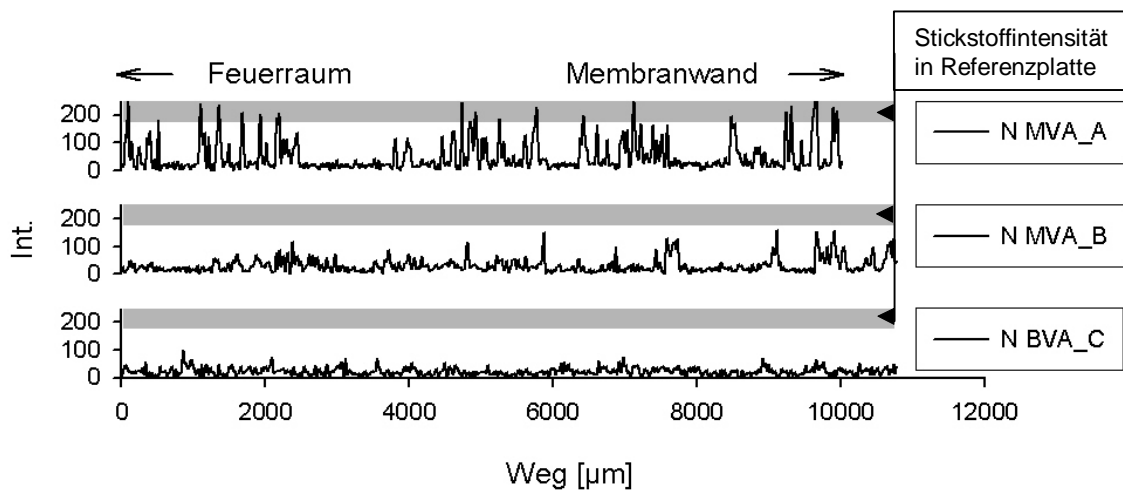


Abb. 6.7: Qualitative N-Verteilung von der Oberseite der drei benutzten Platten etwa 1cm in die Platte hinein. In Anlage A ist der Stickstoff homogen über den Bereich verteilt. Bereiche mit sehr geringer Intensität sind SiC-Körner; in Anlage B ist Stickstoff nur im hinteren Bereich detektierbar, in Anlage C wird nur das Hintergrundsignal aufgezeichnet.

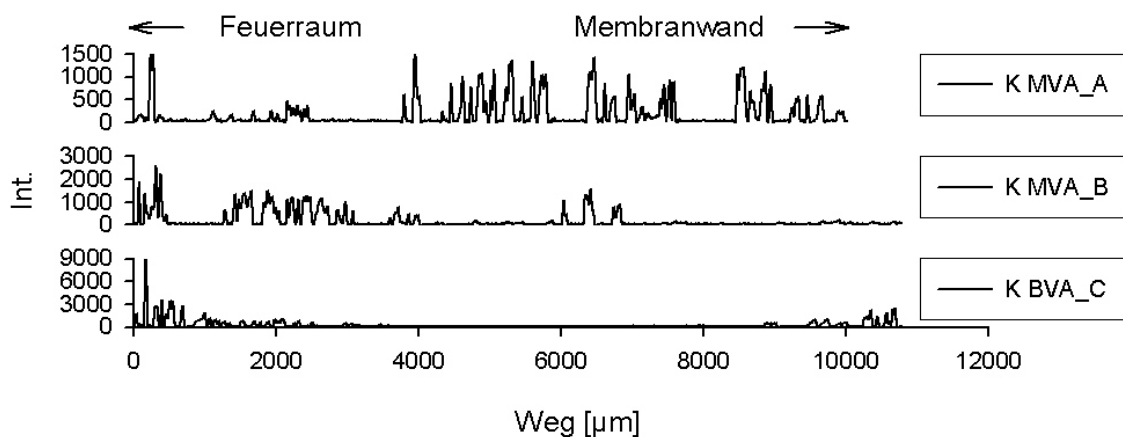


Abb. 6.8: Qualitative K-Verteilung von der Oberseite der drei benutzten Platten etwa 1 cm in die Platte hinein (Unterschiedliche Skalierung!).

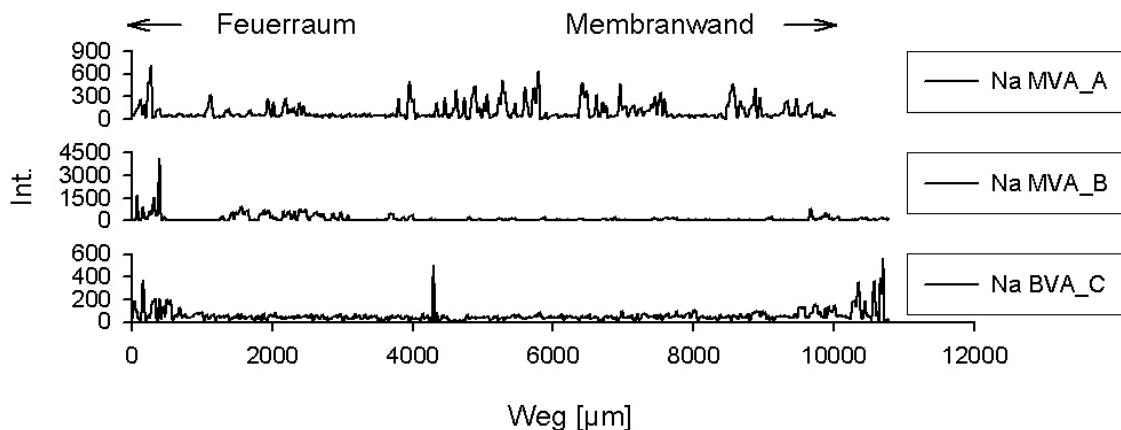


Abb. 6.9: Qualitative Na-Verteilung von der Oberseite der drei benutzten Platten etwa 1 cm in die Platte hinein (Unterschiedliche Skalierung!).

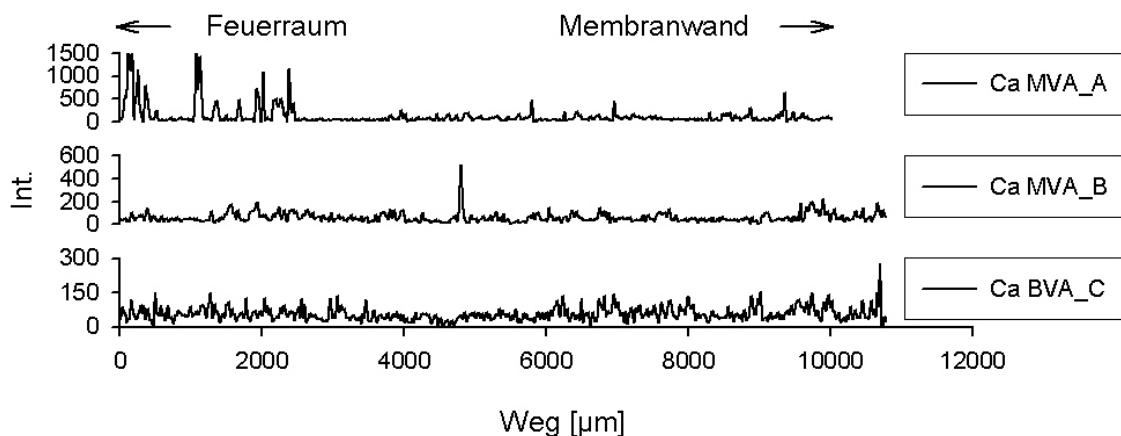


Abb. 6.10: Qualitative Ca-Verteilung von der Oberseite der drei benutzten Platten etwa 1 cm in die Platte hinein (Unterschiedliche Skalierung!).

Das Verhältnis der Alkalien in der Matrix verhält sich in allen drei korrodierten Platten linear (Abb. 6.11), wobei die höheren Gehalte von Kalium und Natrium sich an der Rauchgas zugewandten Seite der Platten befinden. Der Gewichtsanteil nimmt tendenziell vom Außenrand zum Platteninneren ab. Aufgrund des unterschiedlichen Brennstoffs zeichnet sich das Verhältnis aus der Biomasseverbrennungsanlage durch ein höheres Kalium zu Natrium Verhältnis aus. Die Werte aus den zwei Müllverbrennungsanlagen kann man hingegen auf einer gemeinsamen Geraden extrapolieren, was auf den gemeinsamen Brennstoff Müll zurückzuführen ist. Jedoch sind die höheren absolut Werte in der Anlage B zu beobachten.

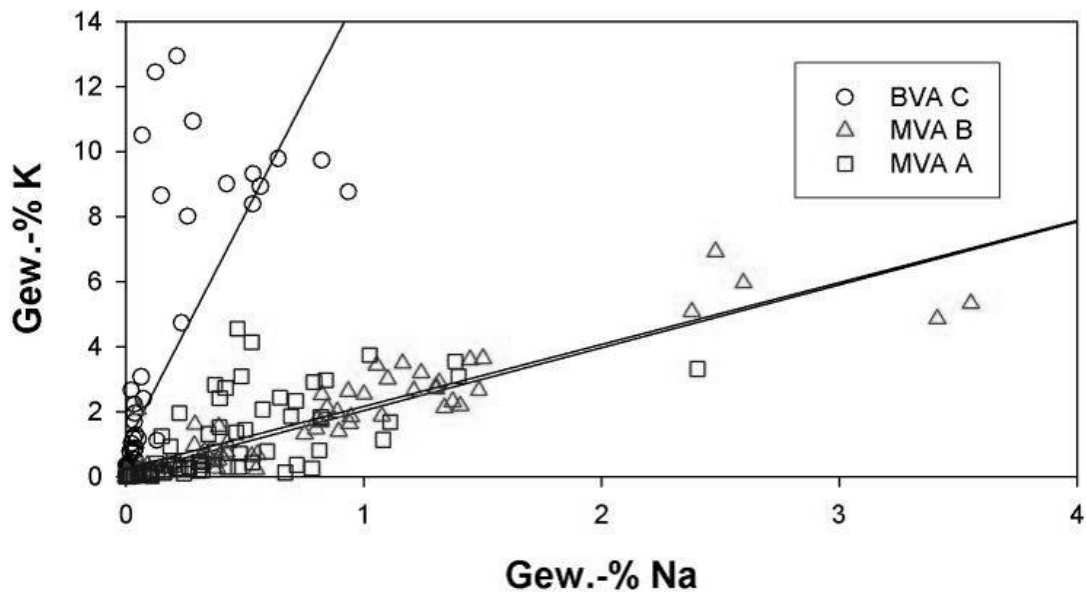


Abb. 6.11: Kalium zu Natrium Verhältnis in der Bindemittelmatrix der drei Platten. Das Verhältnis der BVA weicht von dem der 2 MVAs ab (s. Anhang Tab. 12.2 bis Tab. 12.4)

An den z.T. mehreren Millimeter großen SiC-Körnern sind keine Veränderung und keine SiO₂-Säume im µm-Bereich festzustellen.

In beiden Platten, die aus den Müllverbrennungsanlagen stammen, konnte im obersten Bereich vereinzelt Zink, Chlor und Schwefel mit bis zu 3 Gew.-% nachgewiesen werden, die aus dem Rauchgas stammen (s. Anhang Tab. 12.2 und Tab. 12.3). In der Platte C aus der BVA können diese Elemente nicht nachgewiesen werden (s. Anhang Tab. 12.4).

6.1.3 Experimente an Referenzplatte

6.1.3.1 Oxidation der Referenzplatte

Ein wichtiger Faktor, der zusätzlich experimentell bestimmt wurde, ist die Gewichtszunahme der Referenzplatte bei 1000°C an Luft, da auch ohne die zusätzliche korrosive Einwirkung des Rauchgases und des sich bildenden Belags durch diesen Prozess der Oxidation eine Veränderung des Ausgangsmaterials stattfindet. Ebenso wurden die Porositäten der Referenzplatte sowie deren spezifische Oberflächen bestimmt.

Eine Gewichtszunahme um etwa 1 Gew.-% nach einem annähernd parabolischen Kurvenverlauf findet innerhalb der ersten 100 Stunden statt. Gleichzeitig verringert sich die offene Porosität von knapp über 20 Prozent auf etwa 17 % innerhalb von 130

Stunden bei 1000°C an Luft. In Abb. 6.12 ist das Ergebnis der Versuche zum Oxidationsverhalten dargestellt. An Probe 1 wurde eine dynamische Messung mit kontinuierlicher Messung der Gewichtsänderung über knapp 70 h durchgeführt. An Probe 2 wurden über 140 h diskontinuierlich die Massenänderung und parallel dazu die offene Porosität bestimmt.

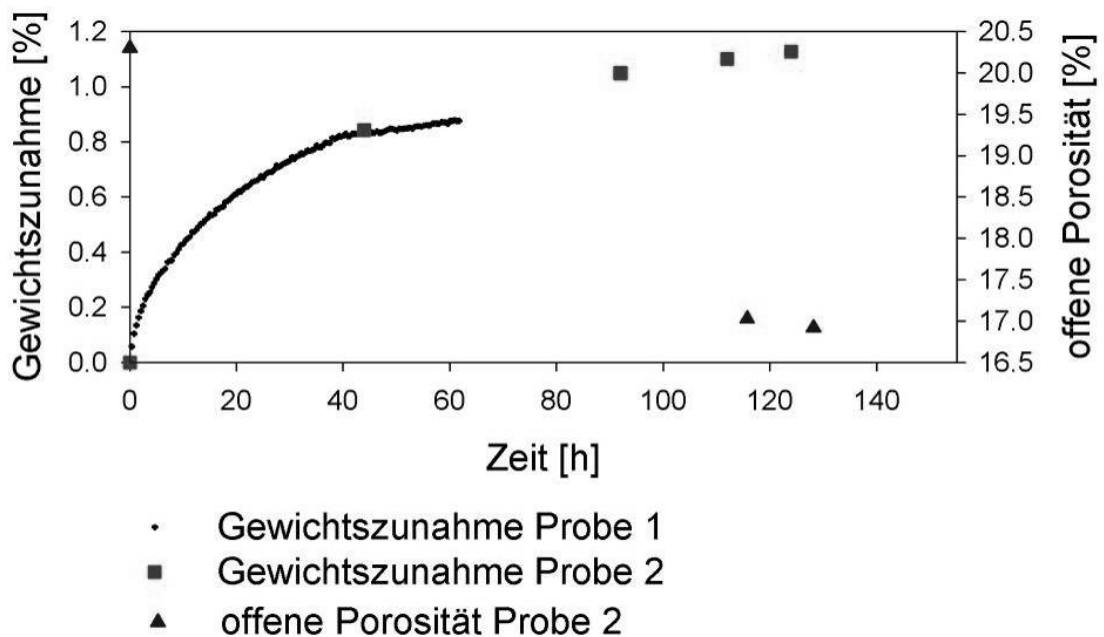


Abb. 6.12: Messung der Porosität und der Gewichtszunahme an dem nitridisch gebundenen Referenzmaterial während der Oxidation an Luft bei 1000°C. Neben der Gewichtszunahme eine Reduzierung der Porosität statt.

In Abb. 6.13 ist die dynamische Messung an Probe 1 detailliert dargestellt. Nur der erste Teil der Kurve bis etwa 1500 min. lässt sich mit einem parabolischen Zeitgesetz der Form

$$\omega^2 = k * t \quad (6.1)$$

anpassen. Dabei ist ω die Gewichtszunahme in Gew.-%, t die Zeit in min. und k eine Konstante mit dem Wert von $3,066 \cdot 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$. Danach entspricht der Kurvenverlauf der gemessenen Werte nicht mehr dem parabolischen Zeitgesetz und eine Änderung des Prozesses und der Kinetik findet statt. Ähnliche Untersuchungen zum Oxidationsverhalten an Si_3N_4 -gebundenen SiC-Platten ohne nennenswerten Anteil an Al in der Bindemittelmatrix wurden von Zymła *et al.* (2002) bei CO_2 -Atmosphäre und an Luft durchgeführt. Bei Messungen an Luft und bei 1000°C wird dort ein k von $6,261 \cdot 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$ bestimmt. Dieser abweichende Wert ist auf Grund der unterschiedlichen Bindemittelmatrix zu erklären. In Abb. 6.14 sind die Literaturwerte und der gemessene Wert dargestellt.

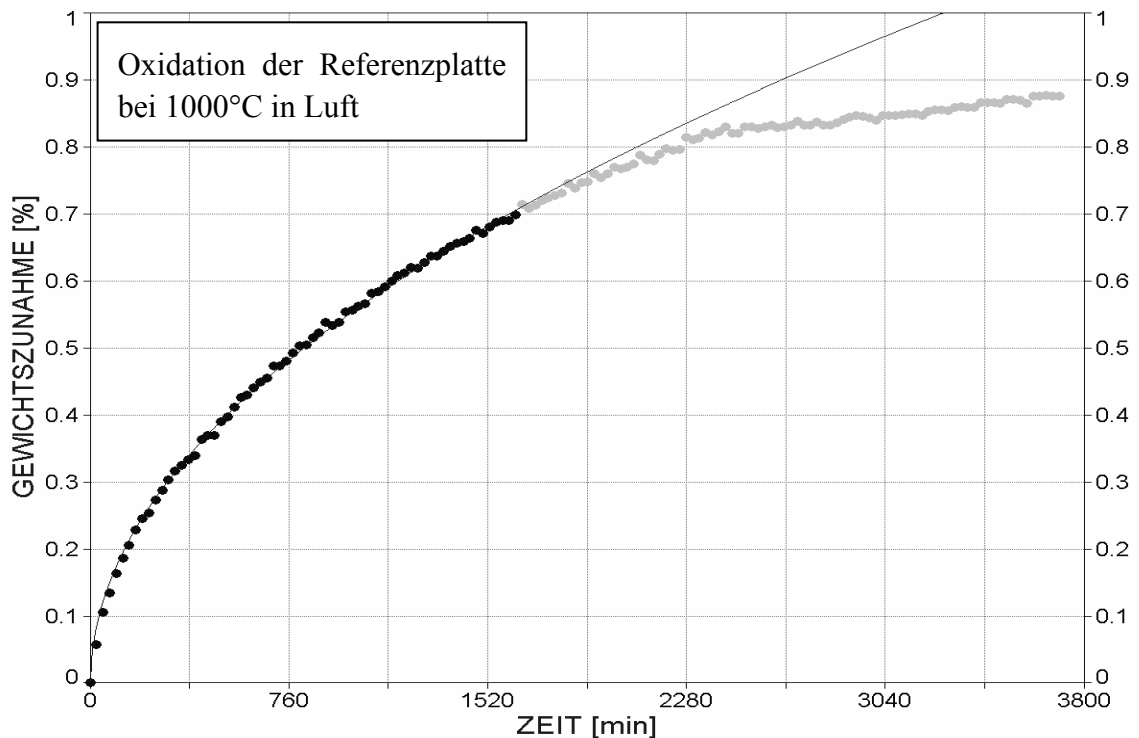


Abb. 6.13: dynamische Messung der Gewichtszunahme. Die ersten 1500 min lassen sich mit einem parabolischen Zeitgesetz anpassen (durchgezogene Linie). Die Massenänderung danach entspricht nicht mehr dem berechneten Kurvenverlauf.

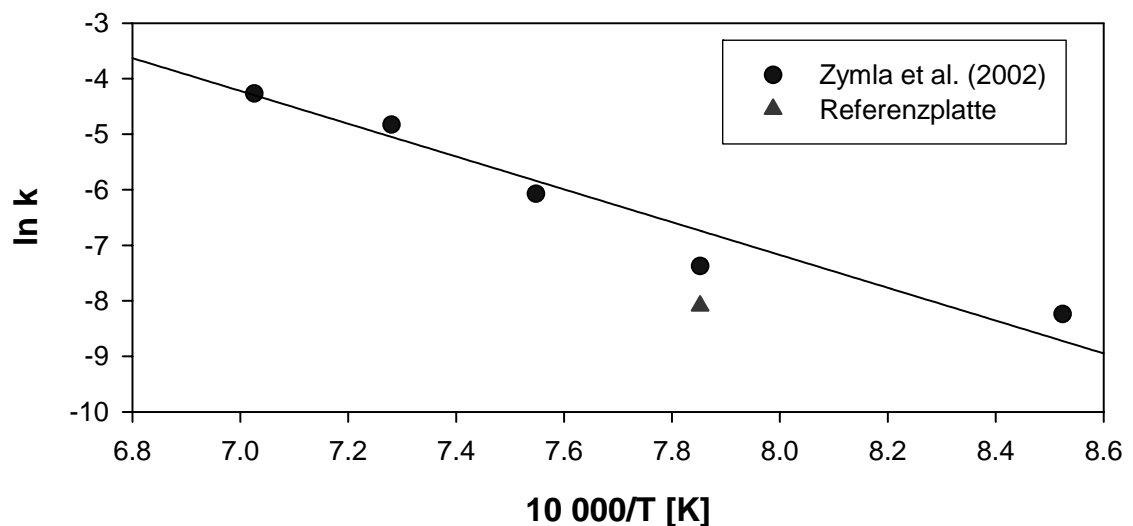


Abb. 6.14: Vergleich zum Oxidationsverhalten zwischen den k -Werten einer Al-armen nitridischen Bindemittelmatrix bei unterschiedlichen Temperaturen (Zymla et al., 2002) und der Al-reichen Bindemittelmatrix der Referenzplatte.

Eine weitere wichtige Größe für die Reaktivität und damit der Anfälligkeit gegenüber korrosiver Spezies ist die spezifische Oberfläche. Je größer die Oberfläche eines porösen Körpers ist, desto leichter können Reaktionen zwischen dem durch die Probe

strömenden Rauchgases und der Poreninnenseite stattfinden. Die unbenutzte Referenzprobe zeigt eine recht hohe spezifische Oberfläche von etwas über $1 \text{ m}^2/\text{g}$ (Abb. 6.15). Nach Oxidation bei 1000°C an Luft über mehrere Stunden zeigt die Probe neben der Gewichtszunahme und der Abnahme an offener Porosität auch eine starke Reduzierung der spezifischen Oberfläche auf etwa $0,07 \text{ m}^2/\text{g}$. Materialien mit einer reinen Si_3N_4 -Bindemittelmatrix anstelle von Sialon zeigen ein ähnliches Verhalten bei der Oxidation (Zymla *et al.*, 2002). Zum Vergleich sind beide Ergebnisse in Abb. 6.15 dargestellt.

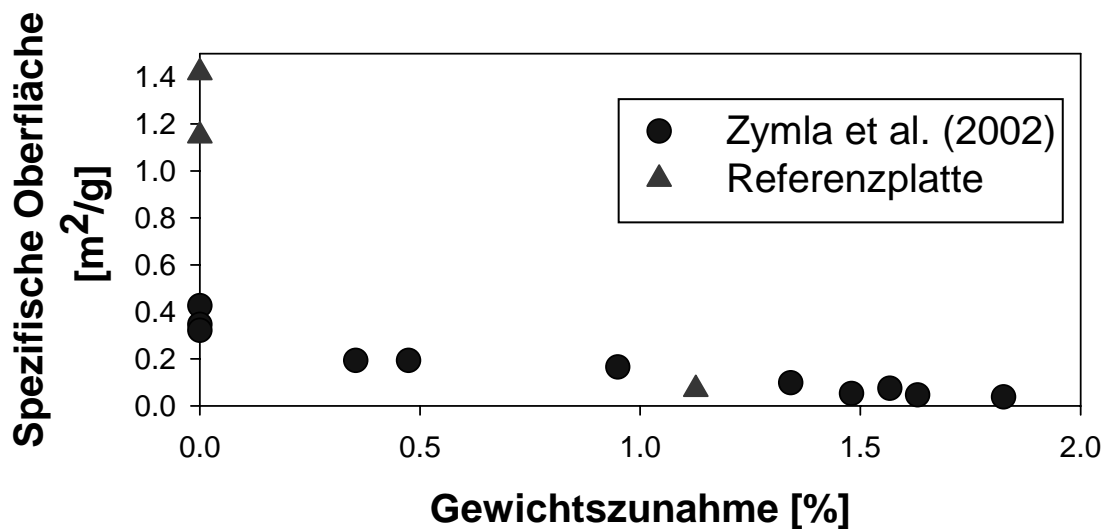


Abb. 6.15: Messung der spezifischen Oberfläche der Referenzplatte vor der Oxidation an Luft bei 1000°C und nach einer Gewichtszunahme von 1,1 % durch Oxidation. Als Vergleich sind Literaturwerte einer Al-armen nitridisch gebundener SiC-Platte dargestellt, die eine Veränderung der spezifischen Oberfläche, bedingt durch die Oxidation, zeigt (Zymla *et al.*, 2002).

6.1.3.2 Verhalten der Referenzplatte mit alkalienreichem Belag

Die beschriebenen Beobachtungen, speziell bei dem Feuerfestmaterial aus der Biomasseverbrennungsanlage, deuten auf eine hohe Affinität und Korrosionsanfälligkeit gegenüber den Alkalien aus dem Rauchgas hin. Deswegen wurde Feuerfestmaterial der Referenzplatte mit einem K-reichen Belag bedeckt und über mehrere Stunden bei Temperaturen bei 1100°C in einen Ofen gelegt. Die Versuche wurden mit K_2SO_4 , KOH und K_2CO_3 durchgeführt. Die beiden ersten wurden gewählt, da sie in der Biomasseverbrennung vorkommen und zur Belagsbildung beitragen (Westberg *et al.*, 2003). Die Ergebnisse sind in allen Fällen identisch. Die Bindemittelmatrix wird stark angegriffen und die vom Belag gereinigte Oberfläche zeigt optisch einen starken korrosiven Angriff. Kalium dringt in dieser Zeit bis zu 3 mm in die Platte ein (Abb. 6.16) und es bilden sich K-Al-N-Silikate. Stickstoff ist an einigen Stellen nahe der Oberfläche in der Bindemittelmatrix nicht mehr zu detektieren.

Schwefel aus dem K-Sulfat kann aber nicht in der Platte nachgewiesen werden. Das Kalium ist im Fall des K_2SO_4 als K_2O in der Gasphase speziiert, hingegen bei dem Belag aus KOH wird es auch in dieser Spezierung als Gasphase in das FF-Material transportiert. In Abb. 6.16 ist die Infiltration des Kaliums in die Bindemittelmatrix dargestellt. Die SiC-Körner sind von dieser Infiltration nicht betroffen.

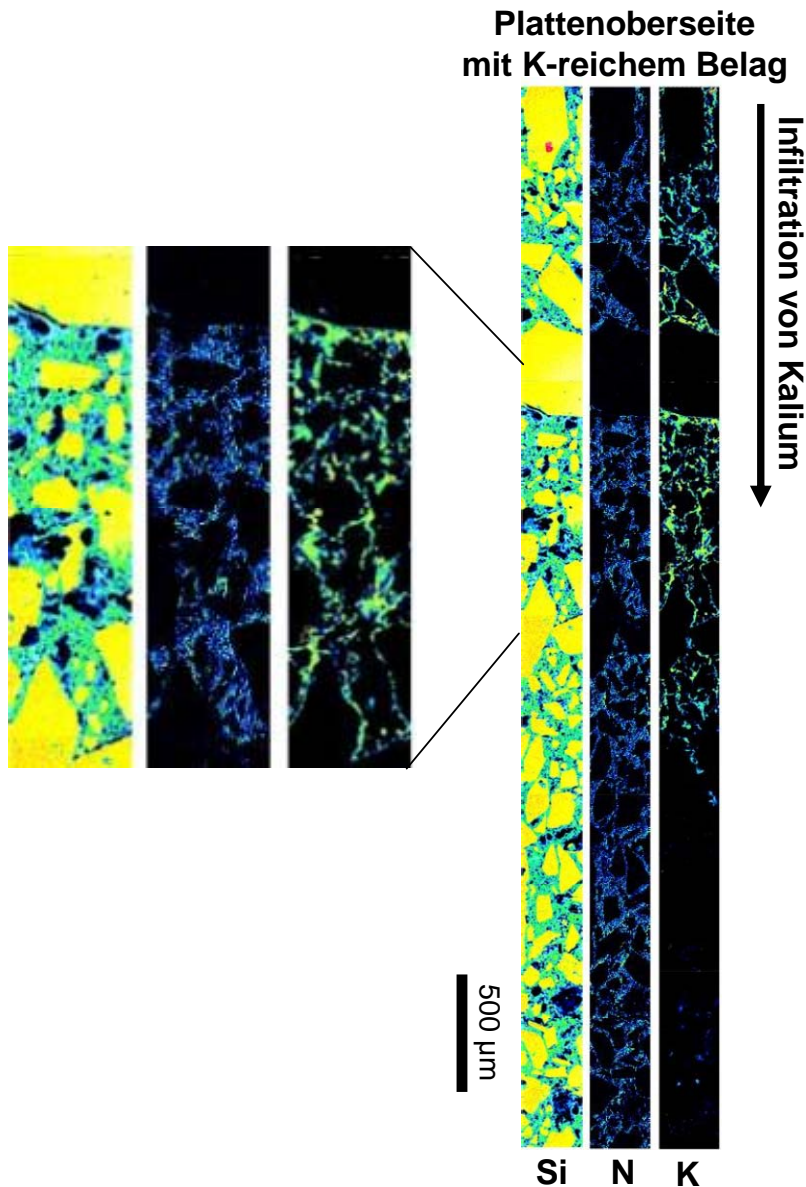


Abb. 6.16: Nitridisch-gebundene Referenzplatte, die mit K-Sulfat bedeckt war. Oben befindet sich die mit dem Sulfat bedeckte Seite. Die Elementverteilung von Si, N und K ist in einem Schnitt senkrecht zur Oberfläche dargestellt. K ist dabei etwa 3 mm in die Platte eingedrungen. S ist in der Platte nicht zu detektieren.

6.1.4 Physikalische Parameter der Proben

Die physikalischen Parameter wurden auch an den Platten A, B und C bestimmt. Laut Hersteller haben sie die gleichen Anfangsspezifikationen wie die Referenzplatte. In der Platte B aus der MVA B und in der Platte C aus der Biomasseverbrennungsanlage ist eine offene Porosität von 17 % bzw. 20,5% vorhanden, die ähnlich hoch ist wie die primäre Porosität. Ähnlich verhält es sich bei den beiden Platten bei der spezifischen Oberfläche. In beiden Fällen ist eine Oberfläche von über 1 m²/g vorhanden. Die spezifische Oberfläche der Platte A hingegen hat einen Wert von kleiner 0,1 m²/g und eine offene Porosität von etwas mehr als 10 % Porosität. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 6.17 zusammengefasst. Neben dem Prozess der Oxidation, der eine Reduzierung der Porosität und spezifischen Oberfläche bewirkt, finden in den Platten B und C Prozesse statt, die dem Trend der Oxidation entgegen wirken. Dies ist auf eine Alkalienkorrosion zurückzuführen, die durch die Wechselwirkung zwischen Rauchgas und der nitridischen Bindung stattfindet. Platte A hingegen, mit einer geringen Schädigung durch Alkalienkorrosion, folgt dem Trend der Oxidation.

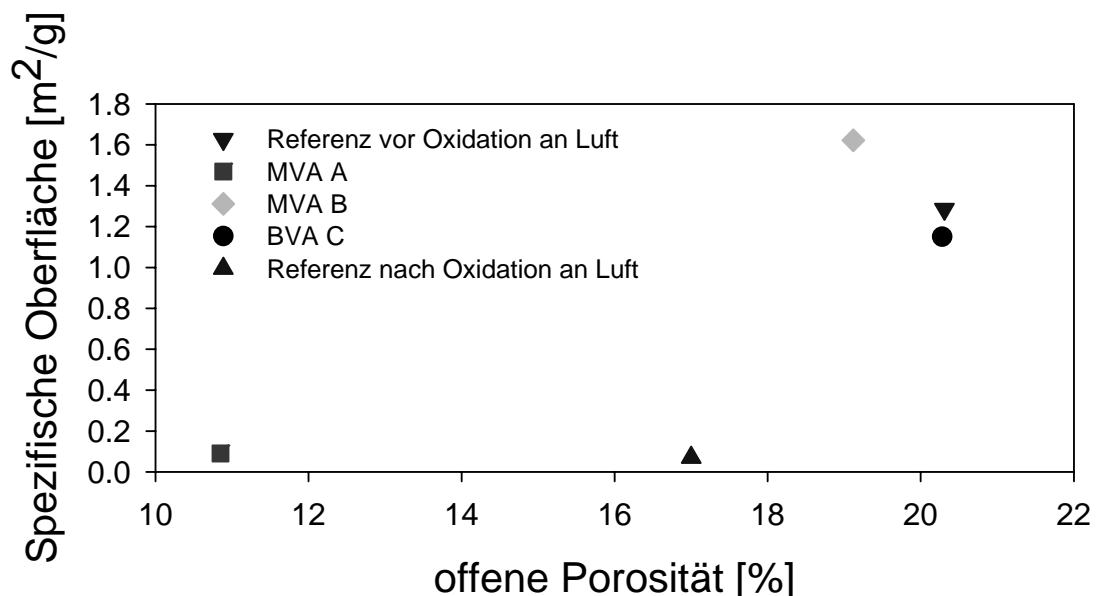


Abb. 6.17: Vergleich zwischen offener Porosität und spezifischer Oberfläche, gemessen an der Referenzplatte, an der oxidierten Referenzplatte nach 130 h bei 1000°C an Luft und an den in den Anlagen verwendeten Platten A, B und C.

6.2 Beispiele weiterer Korrosionsprozesse

Feuerfestmaterialien von verschiedenen Herstellern und aus unterschiedlichen Bereichen der Anlagen wurden ebenso detailliert untersucht (s. Tab.1.1). Da dort keine Referenzmaterialien zur Verfügung standen, ist es teilweise schwierig primäre Phasen und Mineralvergesellschaftungen in dem Feuerfestmaterial von den sekundär gebildeten

Phasen zu unterscheiden, die durch eine Wechselwirkung zwischen Elementen aus dem Rauchgas und den primären Phasen sich gebildet haben.

Dargestellt sind nun einige Beispiele, bei denen eine Wechselwirkung im Inneren des Feuerfestmaterials mit dem Rauchgas stattfand und dies somit zu Korrosionsprozessen gezählt wird, da der ursprüngliche Ausgangszustand des Feuerfestmaterials verändert wird.

6.2.1 Feuerfester Beton

Im ersten Fall handelt es sich um einen feuerfesten Beton aus der MVA H (Durchsatz 8 Mg/h Müll), der in der Ausbrandzone an der Decke etwa 2 m oberhalb des Rostes angebracht war. Die Betriebszeit lag bei über 15.000 Stunden. In Abb. 6.18 sind ein makroskopisches Bild und zwei stark vergrößerte Ausschnitte dargestellt. Man erkennt an dem linken Bild, dass zwei unterschiedliche Materialien aufgebracht wurden, die beide aus einer Aluminium-Silizium-Basis mit Ca-Sulfat bestehen. In beiden Bereichen sind einige Millimeter große röntgenamorphe Körner vorhanden. Das mittlere Bild stammt aus dem Bereich, der an die Membranwand grenzt, das linke aus dem, in dem im Übersichtsbild der Farbwechsel zu erkennen ist. Das Bindemittel zwischen den einzelnen größeren Körnern ist von Rissen durchzogen. Poren im μm -Bereich sind ebenso vorhanden.

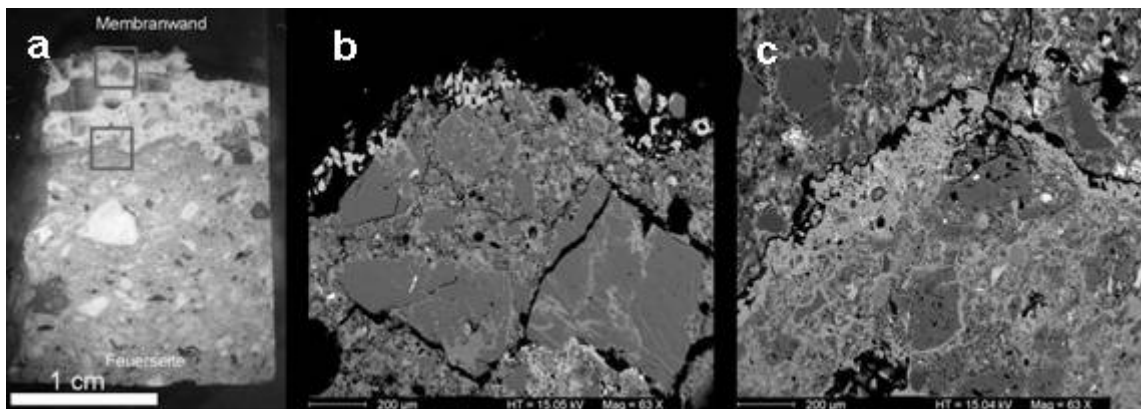


Abb. 6.18: Aufnahmen eines Feuerfestbetons aus Anlage H
 a) Makroskopische Aufnahme des Anschliffs. An der Bildoberseite ist die der Membranwand zugewandte Seite. Zwei unterschiedliche Materialien wurden verwendet und unterscheiden sich farblich.
 b) BSE-Bild des oberen Bereiches.
 c) BSE-Bild aus dem Übergangsbereich der zwei Materialien, die durch einen Riss getrennt sind. Sekundäre Zn-reiche Neubildungen sind als weiße Phasen zu erkennen.

Die Hauptphasen des FF-Materials bestehen aus SiO_2 und Alumosilikaten. Direkt an der Rückseite des Materials finden sich Ca-Sulfate. In dem Material selber sind Bereiche mit Ca-Sulfaten vorhanden. Es sind auch immer wieder Stellen von einigen μm vorhanden, an denen bis zu 8 Gew.-% Zinkoxid, meistens in Verbindung mit einigen Gew.-% Cl (bis ~6 Gew.-%) auftritt. In Abb. 6.19 sind die quantitativen Analysen der

vorkommenden Elemente dieser Probe aufgetragen. Die Schrittweite zwischen den einzelnen Punkten liegt bei 15 µm. Auf der linken Seite des Diagrams befindet sich der zur Membranwand anschließende Teil des FF-Materials. Ausgehend von dort wurden die Messungen senkrecht zur Membranwand durchgeführt.

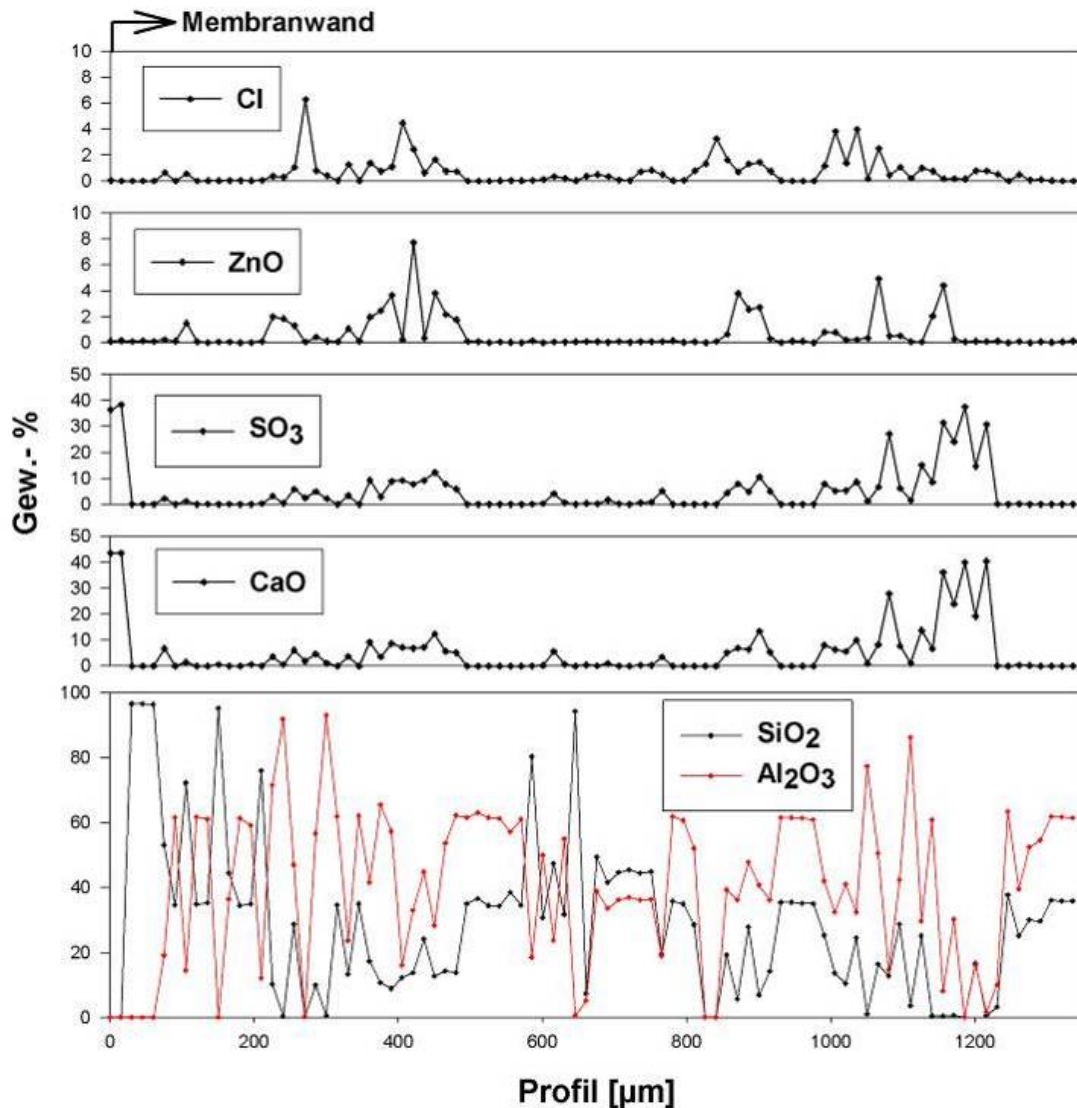


Abb. 6.19: Mikrosondenmessung entlang des Profils senkrecht zur Membranwand. Speziell die Elemente Zn und Cl zwischen den Alumosilikaten stammen aus dem Rauchgas.

An dem Übergangsbereich zwischen den farblich unterschiedlichen Betonmassen ist ein mehrerer µm breiter Riss im Bild c der Abb. 6.18 zu erkennen. Gerade in diesem Bereich sind auch weitere Zn-reiche Phasen zu finden, wie Zn-Al-Spinelle (ZnAl_2O_4). Diese sind in der rechten Abbildung als weiße Bereiche zu erkennen.

Durch die chemische Gesamtanalyse mittels RFA der Betonprobe ergibt sich ein Cl-Gehalt von 30000 ppm und 9000 ppm Zn. Dies sind Elemente des Rauchgases, die in den Beton als Gasphase in das Material transportiert wurden und dort sublimierten und mit dem FF-Material reagierten.

6.2.2 SiC-Stampfmasse

In dem nächsten Beispiel handelt es sich um eine silikatische SiC-Stampfmasse auf einem korrodierten Kesselrohr aus der MVA G. In Abb. 6.20 ist der Übergang vom Kesselrohr in die SiC-Masse zu erkennen. Hell sind in dem BSE-Bild die eisenreichen Schichten des Kesselrohres abgebildet. Diese blättern parallel zu der Oberfläche des Rohres ab. In dem FF-Material erkennt man die kantig bis leicht abgerundeten SiC-Körner, die von einem Bindemittel umgeben sind. Dieses zeigt eine hohe miteinander vernetzte Porosität. Es ist auch kein scharfer Übergang zwischen dem FF-Material und der Eisenoxidschicht vorhanden, sondern ein stark verschwommener Übergang von etwa 500 µm in dem die SiC-Körner von hellen eisenreichen Phasen umgeben sind.

In dem Übergangsbereich von der korrodierten Oxidschicht zu dem FF-Material ist eine Anreicherung von den Schwermetallen wie PbO (7 Gew.-%), ZnO (4,5 Gew.-%) und CuO (2 Gew.-%) vorhanden. Auch ist in einigen Bereichen der Al-Si-haltigen Bindemittelmatrix eine erhöhte Chlor- und Sulfatkonzentration zu finden. Von den (Erd)-Alkalien ist speziell ein erhöhter Kaliumgehalt von bis zu 4 Gew.-% in der Matrix um die SiC-Körner vorhanden. Der Eisengehalt nimmt graduell von der nicht mehr fest anhaftenden Oxidschicht in das FF-Material ab und geht nach etwa 500 µm gegen Null. Diese quantitativen Messungen sind in Abb. 6.21 zusammengefasst. Gelöste Elemente wie Fe aus dem Kesselrohr werden somit auch in das Feuerfestmaterial auf Grund des chemischen Gradienten hinein transportiert.

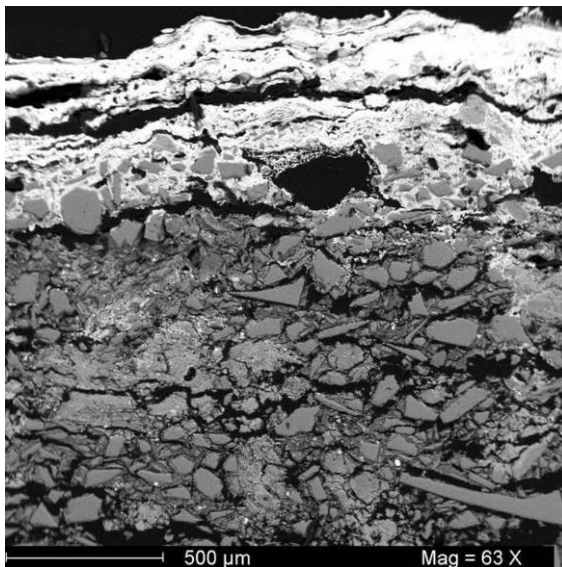


Abb. 6.20: BSE-Bild einer SiC-Stampfmasse. Auf der Bildoberseite ist weiß die äußerste Schicht des Metallrohres mit den rohrwandparallelen Abplatzungen zu erkennen. Darunter befindet sich die Stampfmasse mit den eckigen SiC-Körnern. Eine hohe Porosität ist zwischen den Körnern in der Bindemittelmatrix zu erkennen.

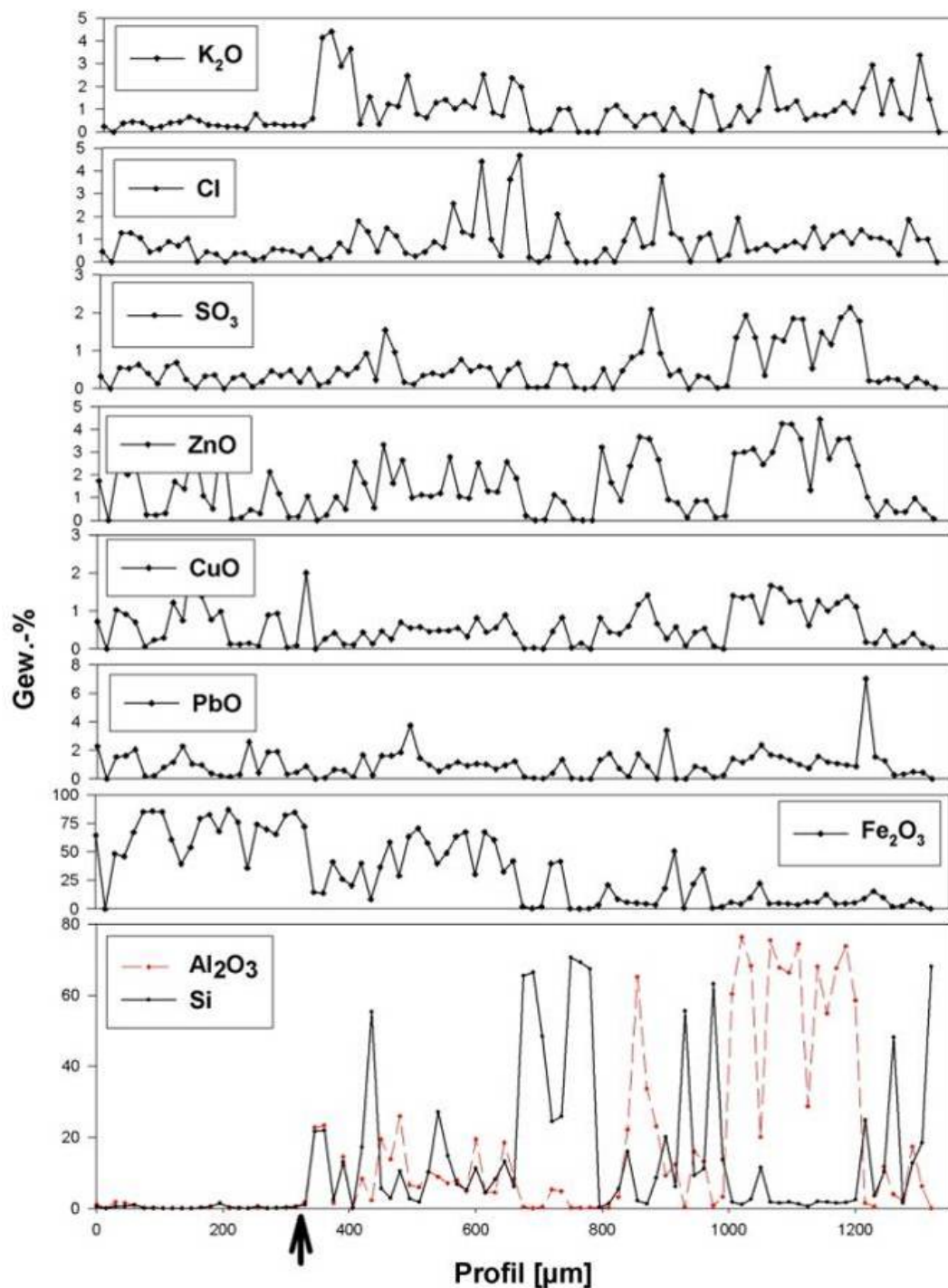


Abb. 6.21: Mikrosonden Messungen entlang eines Profils senkrecht zur Rohrwandseite. Der Pfeil markiert den Übergang von dem Metallrohr in die Stampfmasse. Eine Infiltration des Fe in das FF-Material ist erkennbar, ebenso eine Anreicherung von Elementen aus dem Rauchgas (Cu, Pb, Zn, Cl).

6.2.3 Nitridgebundene SiC-Platte

Auch in nitridgebundenen SiC-Platten aus Anlage G findet man stellenweise in der Platte, in diesem Falle 1 cm von der Feuerraumoberseite, Chlor in Verbindung mit Alkalien. Gleichzeitig ist auch Schwefel in dem Bereich zu finden. Nur einige Millimeter an einer anderen Stelle ist auch eine Anreicherung an Calcium vorhanden in Verbindung mit Schwefel und Chlor. Diese Anreicherung befindet sich in einem kleinen Porenraum. Eine genauere Phasenidentifizierung ist nicht möglich. Zwei Millimeter unter dem Belag auf der dem Feuerraum zugewandten Seite ist eine hohe Konzentration von Zink (Abb. 6.22). Die Platte befand sich etwa 25.000 Betriebsstunden 10 m über dem Rost auf dem Hausmüll verbrannt wird. Die genannten Elemente sind mit qualitativen EDX-Analysen neben dem Hauptelement Si aus der Bindemittelmatrix nachgewiesen und in Abb. 6.22 dargestellt. Die Anionen und (Erd-) Alkalien sind hier nur lokal anzutreffen und variieren auch in ihrem Verhältnis zueinander.

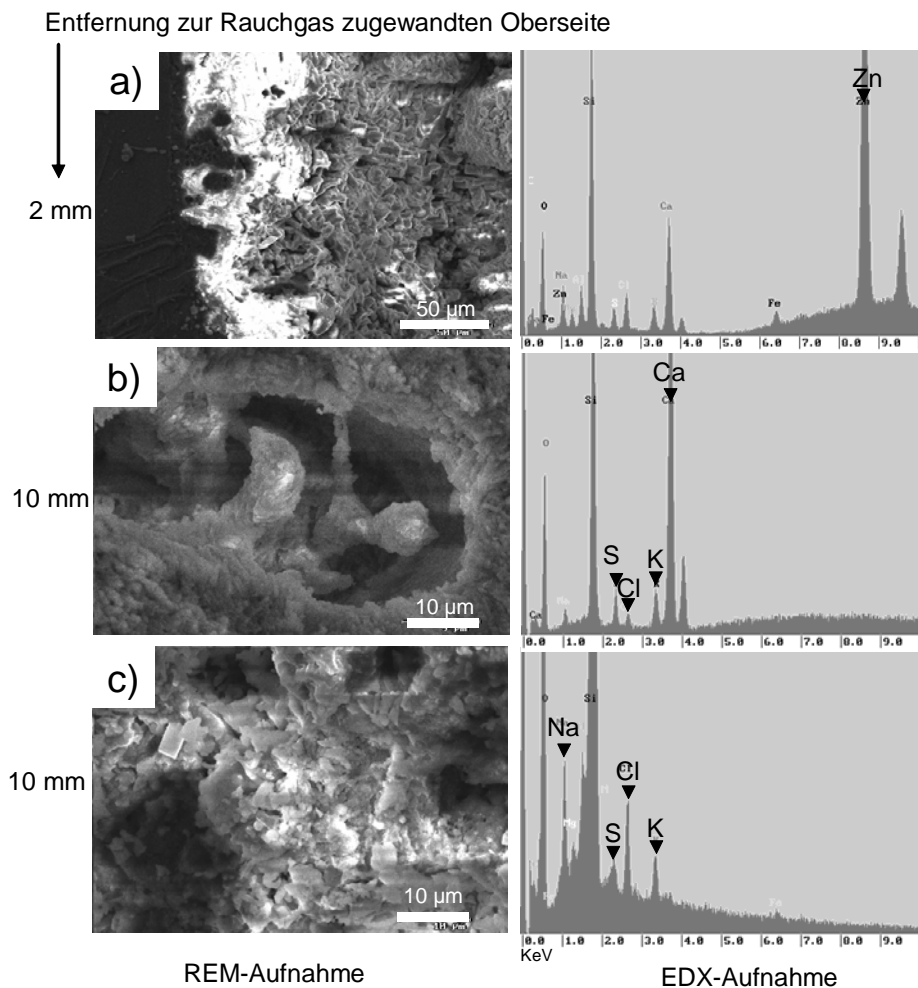


Abb. 6.22: REM- und EDX-Aufnahmen einer nitridgebundenen SiC-Platte mit unterschiedlicher Entfernung zur Oberseite aus Anlage G mit Rückständen aus dem Rauchgas.

6.3 Ablagerungen auf Feuerfestmaterialien

Für die Korrosionsprozesse spielt der Belag auf dem FF-Material eine wichtige Rolle, da er im direkten Kontakt zur Materialoberfläche steht und eine Trennschicht zwischen Rauchgas, das die korrosiven Elemente transportiert, und dem Feuerfestmaterial darstellt. In diesen Untersuchungen wird nicht der locker an der Oberfläche haftende Belag näher untersucht. Dieser Belag wird von den Oberflächen der Rohrwände als Korrosionsschutzmaßnahme und um den gewünschten Wärmefluss zu erhalten mit Hilfe von Rüttlern oder Wasserstrahlern während des Betriebes abgereinigt und er lässt sich auch vom Feuerfestmaterial während der Stillstandzeiten leicht abreinigen. Auch durch die abrasive Wirkung des Rauchgases wird dieser teilweise regelmäßig von der Oberfläche entfernt, bzw. es wird eine Anlagerung dieses lockeren Belags komplett verhindert. Der Belag, der hier untersucht wird, steht im direkten Kontakt mit dem Feuerfestmaterial und ist mit dessen Oberfläche fest versintert und mechanisch nur schwer von der Oberfläche abzutrennen. Er ist meist nur einige μm bis mm dick und besitzt eine für alle Anlagen identische braune Farbe. In Abb. 6.2 sind typische Beispiele von diesem Belag gezeigt. Eine weitere Form von Belägen in Verbrennungsanlagen sind Schlackeablagerungen, die sich als Schmelze auf dem FF-Material bilden. Diese sind innen meist schwarz und teilweise sehr dicht ausgebildet, manche zeigen aber auch runde Poren, die auf Entgasungsprozesse deuten. Der versinterte Belag darauf ist wieder braun. Abb. 6.23 zeigt zwei dieser Schlacken aus Anlage F.

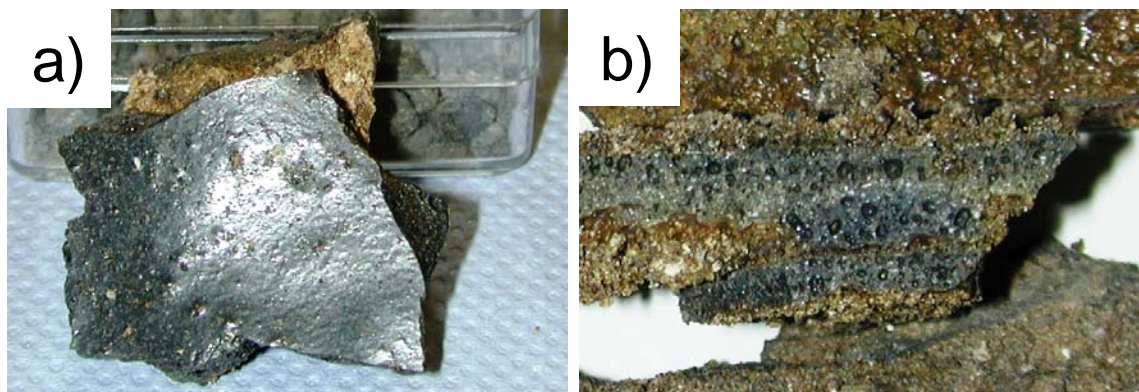


Abb. 6.23: a) Bild einer dichten Schlacke Anbackung aus dem Feuerraum aus Anlage F
b) Poröse Schlackeanbackung mit braunem Belag ebenfalls aus Anlage F.
Bildunterkante jeweils ca. 5 cm.

6.3.1 Beläge auf der Rauchgas zugewandten Feuerfestoberseite in MVAs

Die untersuchten dünnen mit der Feuerfestoberfläche versinterten Beläge aus Müllverbrennungsanlagen bestehen zum einen häufig aus einer Schicht Ca-Sulfat an der Feuerraumoberseite und darunter befinden sich Silikate, die im direktem Kontakt mit

dem FF-Material stehen. In Abb. 6.24 ist diese Schichtung des Belags deutlich zu erkennen. Auf der äußeren Seite befindet sich ein im Rückstreuerelektronenbild grauer Belag. Dieser besteht aus Ca-Sulfat. Daran grenzen ein sehr hell dargestellter Bereich an, der aus Silikaten besteht, und anschließend das FF-Material mit einem SiC-Korn.

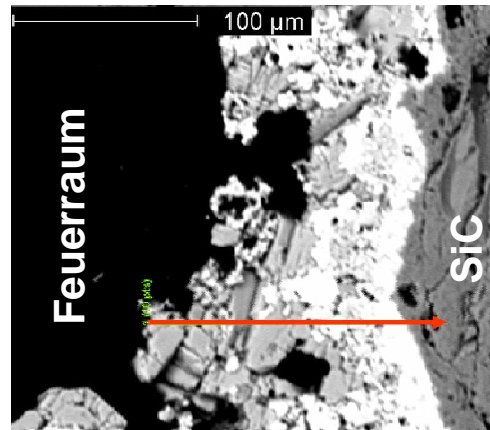


Abb. 6.24: BSE-Bild eines Belages auf einer nitridisch gebundenen SiC-Platte aus Anlage G. Ein äußerer dunklerer und ein heller innerer Belag ist auf dem FF-Material zu erkennen. Der Verlauf des Mikrosonden Messprofils aus Tab. 12.11. im Anhang ist eingezeichnet.

Diese Silikate sind mit bis zu 17 Gew.-% sehr reich an Zink. Ein weiteres Hauptelement dieser Schicht ist Calcium mit etwa 25 Gew.-%. In Abb. 6.25 (s. Anhang Tab. 12.11) ist eine quantitative Messung durch das Profil des Belags mit den 4 Hauptelementen Si, Ca, Zn und S abgebildet. Die Zweiteilung des Belags zwischen Sulfat (Anhydrit) und Silikaten (Melilith) wird daran deutlich. Weitere Elemente sind nur in geringen Mengen vorhanden.

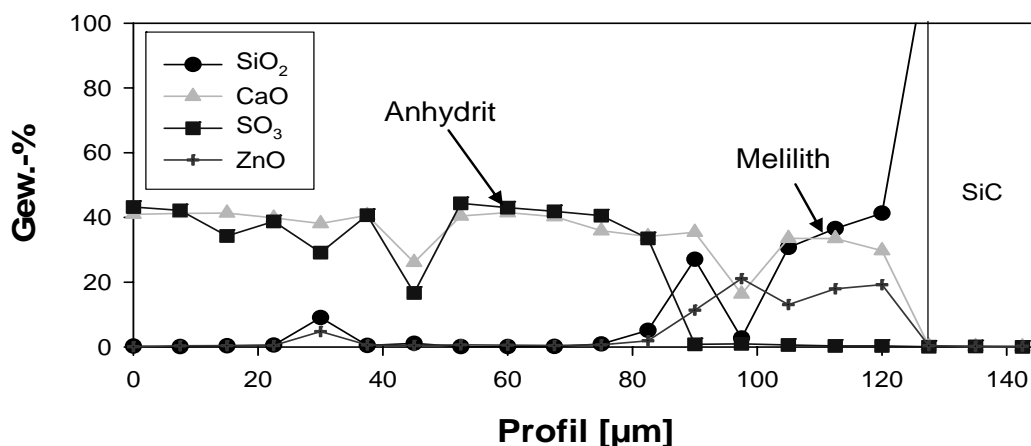


Abb. 6.25: Verteilung der 4 Hauptelemente im Belag auf einer FF-Platte aus Anlage G. Profilinie ist in Abb. 6 24 dargestellt. Zweiteilung zwischen Anhydrit und Melilith erkennbar.

Die chemische Bulkzusammensetzung von Belägen in MVAs streut um mehrere Gew.-% je nach Anlage und Position im Feuerraum. Die Hauptelemente sind Si, Ca, Al. Aber auch Alkalien und eine Vielzahl von Elementen kann man in den Belägen nachweisen. Von den Schwermetallen ist speziell in den hier untersuchten Proben ein hoher Anteil von etwa 1 bis über 10 Gew.-% ZnO zu beobachten. In dem mit Feuerfest zugestelltem Teil der Anlage sind bevorzugt Sulfate in den Belägen zu finden und nur eine geringe Menge an Chloriden. Die hier gefundenen chemischen Gesamtzusammensetzungen der fest an der Oberfläche des FF-Materials haftenden Beläge ist in guter Übereinstimmung mit den Mittelwerten der untersuchten Beläge auf FF-Material aus dem 1. Zug aus 17 verschiedenen MVAs (Warnecke, 2004). In Abb. 6.26 sind eigene Messungen und der Mittelwert aus Warnecke (2004) dargestellt. Die Messungen sind auch im Anhang Tab. 12.12 aufgeführt.

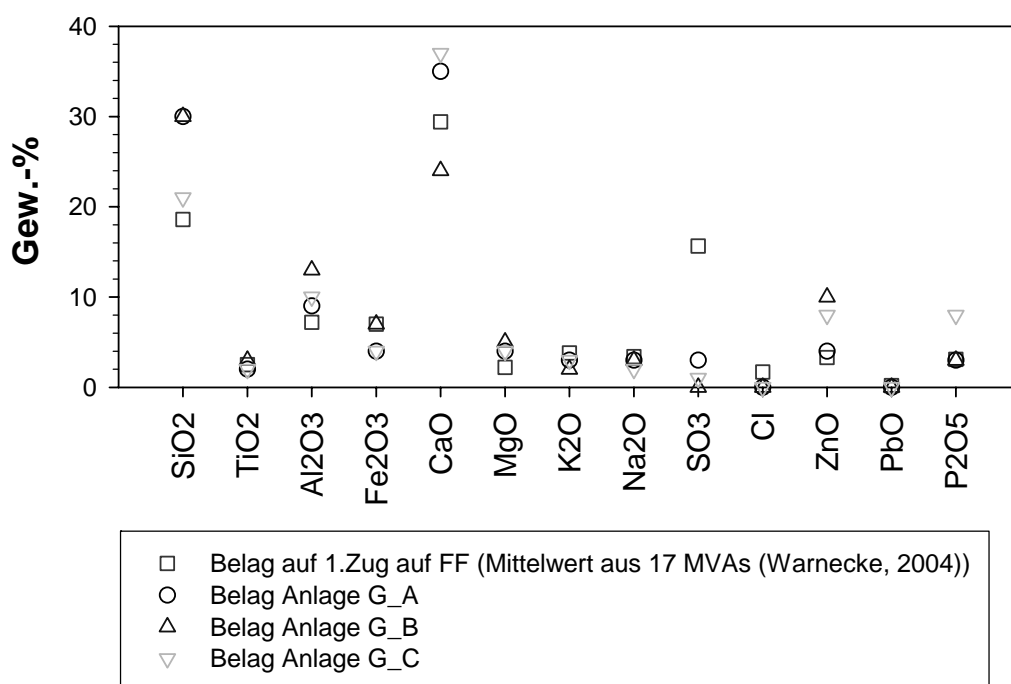


Abb. 6.26: : Bulkzusammensetzung von Belägen aus Anlage G (G_A: 3 m über Rost, G_B: 10 m über Rost, G_C: 11m über Rost), sowie Literaturwerte von Belagzusammensetzungen aus Warnecke (2004). Siehe auch Anhang Tab. 12.12.

6.3.1.1 Melilithgruppe

Melilithen sind tetragonale Gruppensilikate mit den Endkomponenten Gehlenit ($\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_7]$) und Åkermanit ($\text{Ca}_2[\text{MgSi}_2\text{O}_7]$) mit einer kontinuierlichen Mischkristallreihe. Die allgemeine Formel dieser Minerale lautet $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7$ mit $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) \leq 1.0$ und $\text{Si} \leq 2.0$. Gehlenit und Åkermanit schmelzen kongruent zwischen 1590°C und 1451°C mit einer Minimum-Schmelztemperatur bei 1385°C bei einer Zusammensetzung von $\text{Ge}_{28}\text{Åk}_{72}$ (Deer *et al.*,

1998). Somit liegen die Schmelzpunkte dieser Mischkristallreihe gewöhnlich über den Temperaturen, die in Verbrennungsanlagen erreicht werden. Zusätze von Na und Fe reduzieren diese Temperaturen. Äkermanit zerfällt bei etwa 700°C zu Wollastonit (CaSiO_3) und Monticellit (CaMgSiO_4). Gehlenit wandelt sich bei etwa 600°C bei einer H_2O -Gasphase in Bicchulit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{H}_2\text{O}$) um. Detaillierte Untersuchungen zur Stabilität von Melilithmischkristallen sind bei Wassermann (1982) zu finden. In der Natur kommen Melilithe relativ selten vor. Dort findet man sie in Hochtemperatur-Kontaktzonen von unreinen Kalksteinen. Die Zusammensetzung der natürlichen Melilithe aus diesen metamorphen Kontaktzonen haben meist eine Zusammensetzung nahe am Endglied Gehlenit. Äkermanite bilden sich auch aus Ca-reichen alkalischen Schmelzen mit einer Untersättigung an SiO_2 (Yoder, 1979). Melilithe kommen als Hauptphase in den Schlacken auf dem Verbrennungsrost vor und kristallisieren aus Schmelzen (Eusden *et al.*, 1999). Dort sind sie reich an Ca und haben einen variierenden Gehalt an Al und Fe, haben aber auch einen geringen Zn-Gehalt. Der Zn-Melilith mit der Formel $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ist der Hardystonit. Er kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $\bar{4}2m$ und findet sich in metamorphen stratiformen Zn-Lagerstätten mit der Typlokalität in Franklin, Sussex Co., New Jersey, USA.

Ein Großteil der kristallinen silikatischen Phasen in den untersuchten Belägen gehört zur Gruppe der Melilithe. Diese haben auch innerhalb einer Platte eine sehr variable Zusammensetzung. Die Zusammensetzungen sind im Anhang Tab. 12.13 zu finden. Der SiO_2 -Gehalt variiert zwischen 21 und 47 Gew.-%. CaO liegt zwischen 22 und 38 Gew.-% vor. Der Al-Gehalt kann von 0 bis etwa 21 Gew.-% variieren. Auf der X-Position des Ca wird meistens auch eine geringe Menge an K und/oder Na eingebaut. Auf den Tetraeder-Plätzen finden sich neben Si, Al auch variable Gehalte an Mg, Fe. Des Weiteren werden bis zu 25 Gew.-% ZnO in diese Mineralphasen eingebaut. Abb. 6.27 zeigt die maximalen und minimalen Werte der Elemente in den gemessenen Melilithen in den Belägen aus Anlage A und G, wobei die Proben bei Anlage G aus verschiedenen Bereichen stammen (G_A: 3m über Rost, G_B: 10m über Rost, G_C: 11m über Rost).

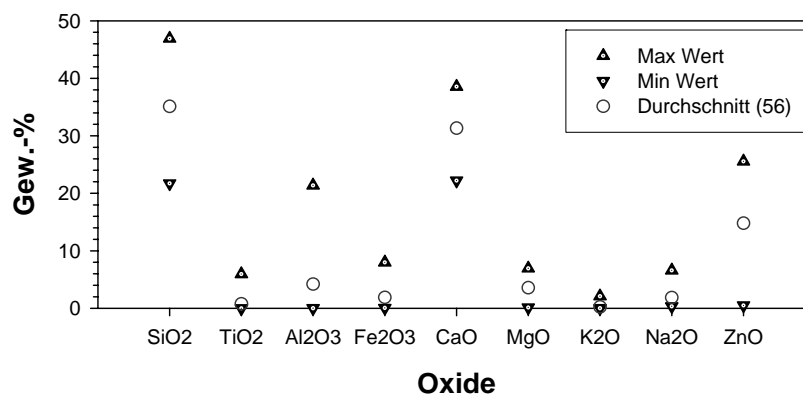


Abb. 6.27: Streuung der Melilithzusammensetzung aus Anlage G (s. Anhang Tab. 12.13).

Deutlich kann man verschiedene Arten von Melilithphasen unterscheiden. Zum einen werden in der Anlage G Melilithe fast ohne Zn gefunden (s. Nr. 78-86 im Anhang Tab.

12.13 und Tab. 12.14). Gleichzeitig haben diese Melilithe den höchsten Anteil an Al mit etwas 1 Al pro Formeleinheit (pfu). Dabei liegt der Anteil an Fe und Mg zusammen bei etwa 0,25 pfu. Diese Melilithe haben auch die höchsten Na-Gehalte und besitzen eine Gehlenit-reichen Zusammensetzung (Abb. 6.30). Auch optisch unterscheiden sich diese Melilithe. Es sind runde, etwa 100 µm kleine Kügelchen, die an der Belagsoberseite anhaften und sich aus einer devitrifizierten Schmelze gebildet haben. In Abb. 6.28 sind zwei dieser Kügelchen dargestellt.

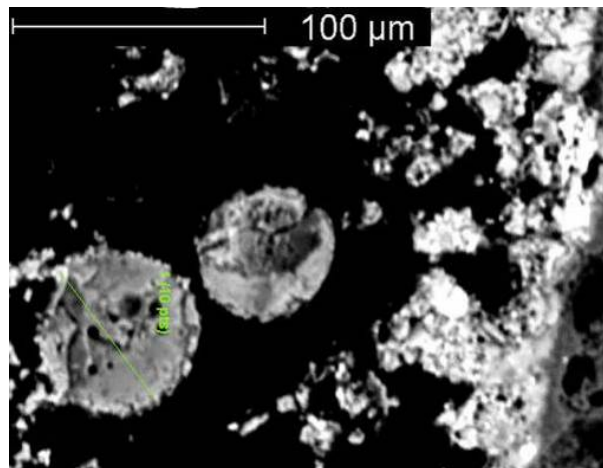


Abb. 6.28: Devitrifizierte Schmelzkugeln mit einer Gehlenit-reichen Zusammensetzung.

Der Zn-Gehalt der Melilithe, die sich im Belag der 3 Platten aus der Anlage G befinden, streut um etwa 0,45 bis 0,80 pfu, wobei die Melilithe von den Platten, die sich etwa 10 bzw. 11 m über dem Rost befanden niedrigere Zn Werte zeigen.

Die Melilithe von der Platte G_A (3 m über Rost) lassen sich auch noch einmal in zwei Gruppen unterteilen. Die einen haben Zn Werte von > 0,8 pfu, kein Al und Fe+Mg Werte von < 0,2 pfu. Die andere Gruppe hat Zn Werte zwischen 0,55 pfu und 0,8 pfu und einen höheren Gehalt an Al und Fe+Mg. Melilithe sind aber auch in Poren und Rissen zu finden. Die Melilithe dort zeigen z.T. die höheren Zn -Gehalte in der Formel und deuten auf den Transport einer Zn-haltigen Gasphase in das FF-Material. Abb. 6.29 zeigt diese zwei unterschiedlichen Bereiche. Die X-Positionen sind in der Platte, die sich 3 m über dem Rost befindet, etwas reicher an Na anstelle von Ca (Abb. 6.30).

Die Zn-Gehalte der Platte aus Anlage A schwanken ähnlich zu den anderen Platten aus Anlage G zwischen 0,6 und 0,9 pfu. Die Fe+Mg Werte sind etwas geringer und als Element auf der X-Position kommt nur Ca vor (Abb. 6.30).

Aufgrund der breiten Streuung (Abb. 6.30 und Anhang Tab. 12.13) des Zn Anteils in den Meliliten kann eine lückenlose Mischbarkeit zwischen Åkermanit-Gehlenit und Hardystonit, dem reinem Zn-Endglied, angenommen werden.

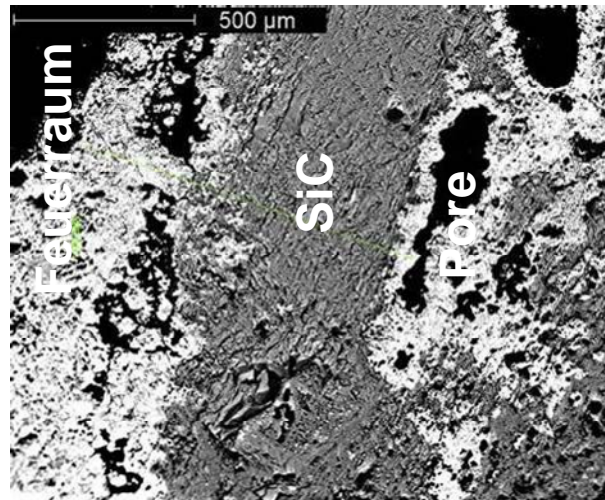


Abb. 6.29: BSE-Bild des FF-Materials G_A. Links befindet sich der Feuerraum. Der Belag, der zum Großteil entlang der Oberfläche und in den Poren ist hell dargestellt und besteht zum Großteil aus Meliliten. Die Melilithe in den Poren sind Zn-reicher (Daten s. Anhang Tab. 12.13 und Tab. 12.14) und zeigen das Eindringen einer Zn-haltigen Gasphase.

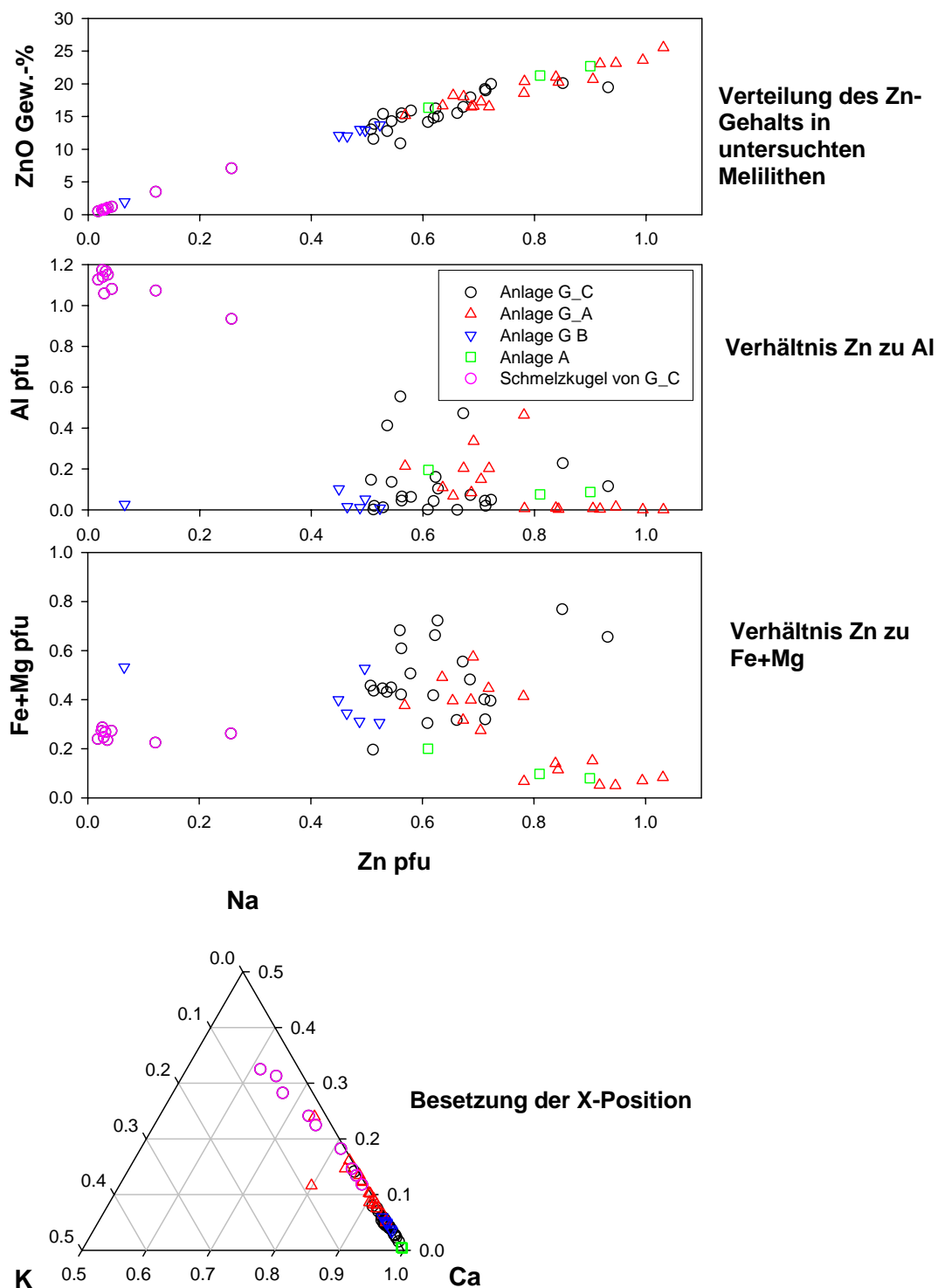


Abb. 6.30: Verhältnis der Elemente Zn zu Al und Fe+Mg pro Formeleinheit Melilith in den Belägen aus Anlage G und A, ebenso ist die Besetzung auf der X-Position dargestellt und der absolute Zn-Gehalt (s. Anhang Tab. 12.14)

6.3.1.2 Franklinit

In dem Belag der Platte G_C (s. Anhang Tab. 12.15) findet man stellenweise auch Fe-Zn-Spinelle, $\text{ZnFe}_2^{3+}\text{O}_4$ (Franklinit). In Abb. 6.31 ist ein solcher Bereich mit der entsprechenden Elementverteilung von FeO und ZnO dargestellt. Die Melilithe mit dem geringeren Fe-Gehalt bilden sich an der Rauchgas zugewandten Seite und im direkten Kontakt mit dem FF-Material. Zwischen den Bereichen der Melilithbildung sind die Franklinitite zu finden. Die grauen Bereiche an der Oberseite bestehen aus Anhydrit.

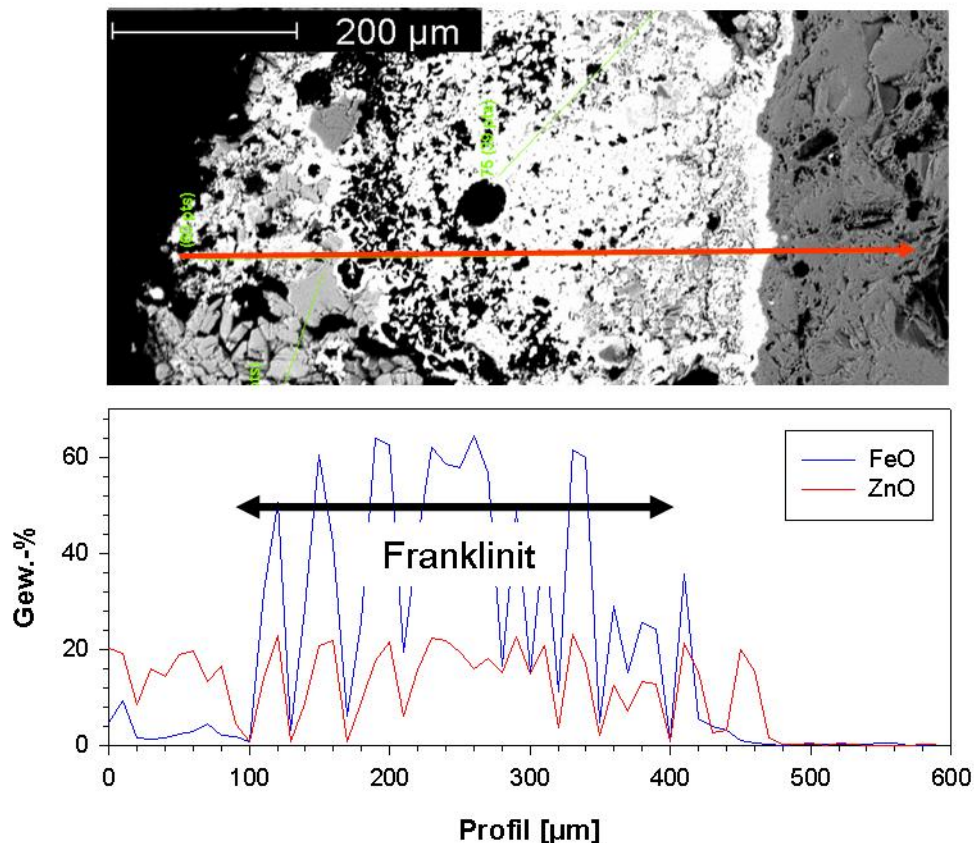


Abb. 6.31: : BSE-Bild eines Belags auf dem FF-Material von Platte G_C mit der gemessenen Profillinie (s. Anhang Tab. 12.15). Darunter die mit der EMS analysierten Gehalte von FeO und ZnO entlang des Profils. Die Phasen mit dem hohen Fe-Gehalt sind Fe-Zn-Spinelle (Franklinit).

6.3.2 Beläge auf den Rückseiten von Feuerfestplatten in MVAs

Auf der Rückseite von der hinterlüfteten Platte D und Platte B aus Anlage G kann nachgewiesen werden, dass sich dort Chloride bzw. Sulfate befinden, bevorzugt mit Kalium und Natrium als Kation. Abb. 6.32 zeigt die Rückseite einer hinterlüfteten Platte mit einem weißen und gelblichen leicht anhaftenden chlor- bzw. schwefelhaltigen Belag. Ebenso sind rötliche röntgenamorphe Si-reiche Beläge auf der Rückseite dieser Platten zu finden. Tab. 6.1 zeigt die Bulkzusammensetzung dieser Beläge, die auch geringe Mengen an Zn enthalten. Phasenanalytische Untersuchungen (Abb. 6.33 a)

zeigen, dass es sich bei den weißen Belägen neben einem K-Na-Sulfat auch um K_2SO_4 und Na_2SO_4 handeln kann. EDX-Analysen dieses Belages zeigen stellenweise auch K- und Na-Chloride (Abb. 6.33 b). Die Bulkzusammensetzung der Beläge auf Platte B zeigt, dass die weißen Beläge aus Sulfaten bestehen, der röntgenamorphe rötliche Belag neben Si auch einen Anteil von etwa 11 Gew.-% Fe_2O_3 und über 4 Gew.-% P_2O_5 enthält. Die rötliche Farbe liegt an diesem hohen Fe-Gehalt. Das Schwermetall Blei kann in diesen Belägen aus dem Bereich der Feuerfestzustellung nicht nachgewiesen werden.

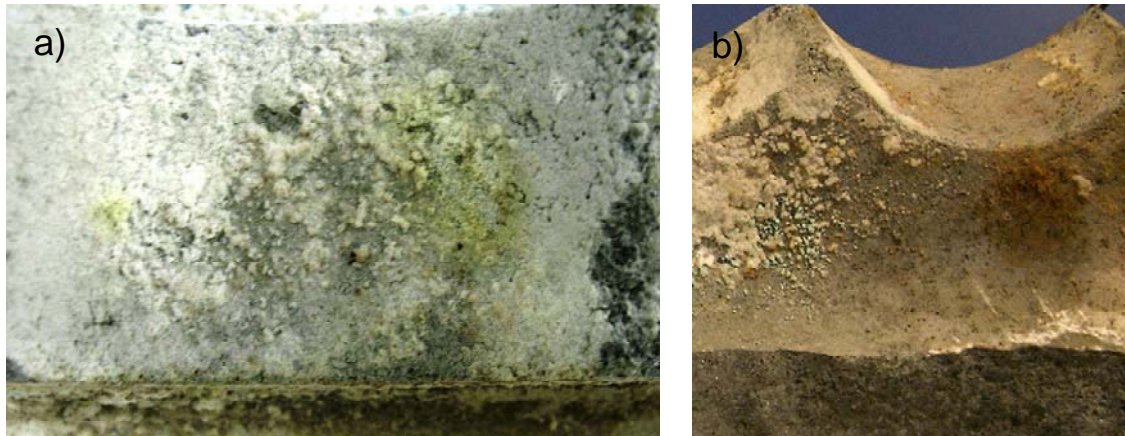


Abb. 6.32: a) Rückseite der hinterlüfteten Platte D aus Anlage G mit einem weißen und gelblichen Belag aus Sulfaten und Chloriden
b) ein röntgenamorpher rötlicher Belag auf derselben Rückseite.

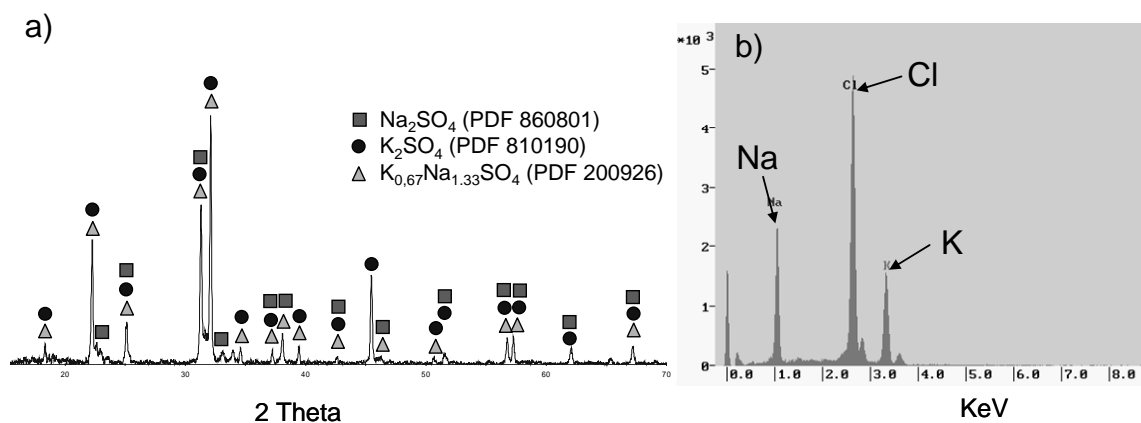


Abb. 6.33: a) Röntgendiffraktogramm und b) EDX-Analyse des weißen Belags von der Rückseite der hinterlüfteten Platte C.

Tab. 6.1: EMS-Analysen von Schmelztabletten der weißen Beläge (D-01 und B-01) und des amorphen rötlichen lockeren Belag (D-02) auf der Rückseite der hinterlüfteten Platte.

	Anlage G		
Gew.-%	Platte D-01	Platte D-02	Platte B-01
SiO₂	2,82	43,82	13,92
Al₂O₃	0,28	14,22	1,30
Fe₂O₃	1,30	11,10	1,15
MgO	0,07	1,71	0,44
CaO	0,03	6,67	14,84
Na₂O	27,35	8,75	23,20
K₂O	24,67	7,08	13,02
P₂O₅	0,20	4,76	0,91
SO₃	42,06	0,06	29,21
Cl	0,05	0,02	0,03
ZnO	0,64	0,36	1,29
PbO	0,00	0,04	0,06
Summe	99,47	98,61	99,37

6.3.3 Beläge in Biomasseverbrennungsanlagen

In der untersuchten Biomasseverbrennungsanlage C bildet sich neben den locker anhaftenden Belag aus Asche auch ein fest mit der Oberfläche des FF-Materials versinterter Belag. Dieser hat wie in den MVAs eine braune Farbe und ist schwer vom FF-Material abzutrennen (s. Abb. 6.2). Quantitative Mikrosondenmessungen geben die gesamtchemische Zusammensetzung dieses Belages wieder (s. Anhang, Tab. 12.16 und Abb. 6.34). Im Vergleich zu den Werten von Müllverbrennungsanlagen, die im Rahmen dieser Arbeit analysiert wurden (s. Anhang Tab. 12.12 und Abb. 6.26) und Daten aus der Literatur (Warnecke, 2004) fällt der sehr hohe SiO₂ Gehalt von über 60 Gew.-% auf. Ebenso liegt der K₂O Wert mit etwa 13 Gew.-% deutlich über den Durchschnittswerten bei MVAs. Hingegen ist der CaO Gehalt mit knapp über 10 Gew.-% etwas geringer. Der Fe-Gehalt ist ebenso etwas geringer. Die restlichen Elemente streuen um die Gehalte, die in MVAs ermittelt werden. In Abb. 6.34 sind die gemessenen Mittelwerte aus dem Belag der Biomasseverbrennungsanlage und denen der MVAs vergleichend dargestellt. Der erhöhte K-Anteil kommt durch den K-reichen Brennstoff Holz zustande. Die hohen Werte an Si sind durch Si-reiches Erdmaterial, was im Brennstoff enthalten ist, zu erklären.

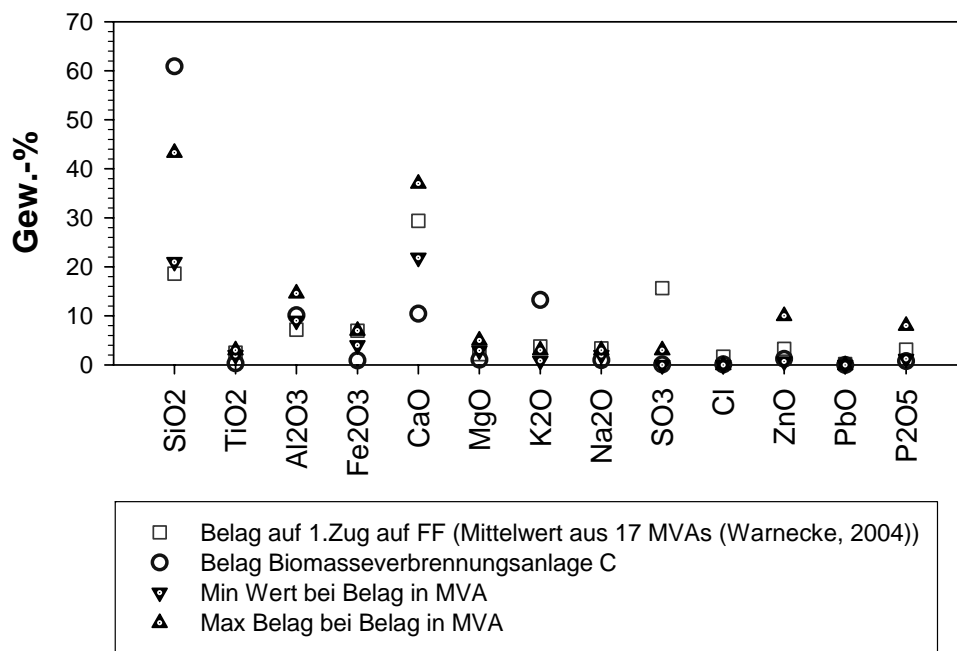


Abb. 6.34: Bulkzusammensetzung der Beläge aus MVAs im Vergleich zu der gemittelten Zusammensetzung der quantitativen Analysen des Belags aus der Biomasseverbrennungsanlage C (Daten s. Anhang Tab. 12.14 und Tab. 12.16). Ein erhöhter K-Gehalt im Belag der Biomasseverbrennung fällt auf.

Die Zusammensetzung des Belags lässt sich ähnlich zu den Belägen aus den MVAs in einen sulfathaltigen, dem Rauchgas zugewandten Teil, und einen aus Silikaten bestehenden Teil im Kontakt zum FF-Material gliedern. Die äußere Schicht besteht aus Ca-Sulfaten, die Silikate sind reich an K, aber auch Elemente wie Na, Al und Zn werden eingebaut. In Abb. 6.35 sind die Elementverteilungen eines Belags aus der Biomasseverbrennungsanlage C dargestellt.

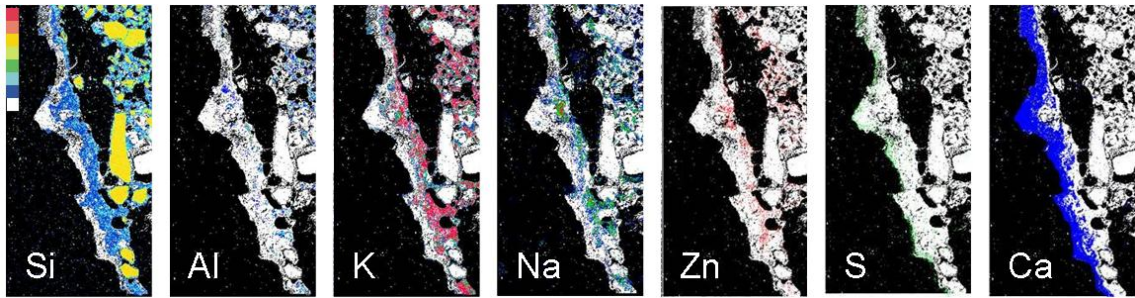


Abb. 6.35: Elementverteilung des Belags auf dem FF-Material aus der Biomasseverbrennungsanlage C. Links in den Bildern befindet sich der Feuerraum, rechts das FF-Material in das auch Kalium infiltrierte (s. auch Abb. 6.6). Die äußerste Schicht besteht aus den Elementen K und S. Der dem FF-Material zugewandte Bereich aus Silikaten. Die SiC-Körner des FF-Materials sind im linken Bild gelb dargestellt. Der Belag hat eine Dicke von etwa 600 µm.

Röntgenographisch sind neben dem Ca-Sulfat Mischphasen der Melilithgruppe, Wollastonit und nicht näher differenzierte Na-Ca, bzw. Ca-Silikate zu identifizieren. Feldspäte oder Pyroxene können nicht nachgewiesen werden. Abb. 6.36 zeigt ein Diffraktogramm mit den identifizierten Phasen.

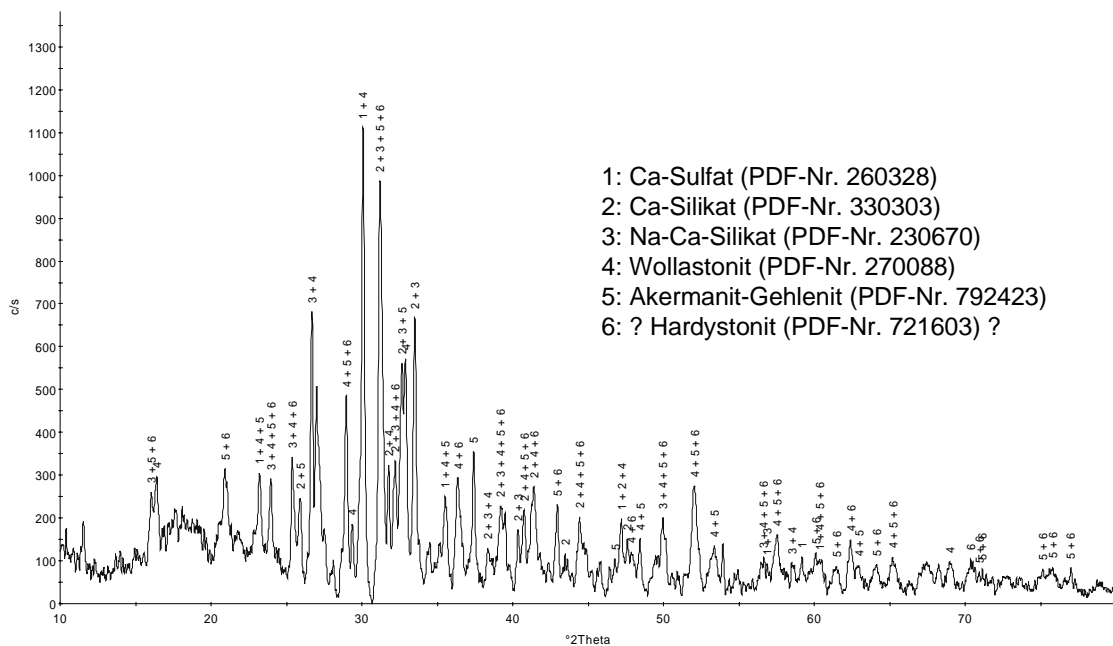


Abb. 6.36: Röntgendiffraktogramm (Cu K α -Strahlung) des versinterten Belags aus der Anlage C. Die Phase Hardystonit kann auf Grund der Überlagerungen nicht klar identifiziert werden.

6.3.4 Schlackeablagerungen

Die Schmelztemperaturen von Schlackeablagerungen aus verschiedenen Anlagen wurden mit Hilfe der DSC bestimmt (Abb. 6.37). Die Schlacken aus den Feuerräumen dreier Müllverbrennungsanlagen zeigen einheitlich den Beginn einer endothermen Reaktion, d.h. in diesem Fall Schmelzreaktion, bei etwa 1100°C an. Nach Ende der Messung, die bis 1450°C ging, war das gesamte Probenmaterial aufgeschmolzen. Bei Probe F kann man auf Grund der Form des Signals auf mehrere Schmelzpunkte unterschiedlicher Phasen ab etwa 1100°C schließen. Schlackebeläge aus der Biomasseverbrennungsanlage C zeigen das Einsetzen einer endothermen Schmelzreaktion bei etwa 1100°C. Der Peak liegt hingegen bei 1230°C und somit um bis zu 100°C höher als bei den Schlacken aus den MVAs. Lockere Aschebeläge aus der MVA F zeigen ein deutlich höheres Einsetzen des beginnenden Schmelzvorgangs bei etwa 1200°C und einen Peak bei 1250°C. Der braune fest versinterte Belag aus der Biomasseverbrennungsanlage C zeigt ein ähnliches Signal wie die Asche F aus einer MVA.

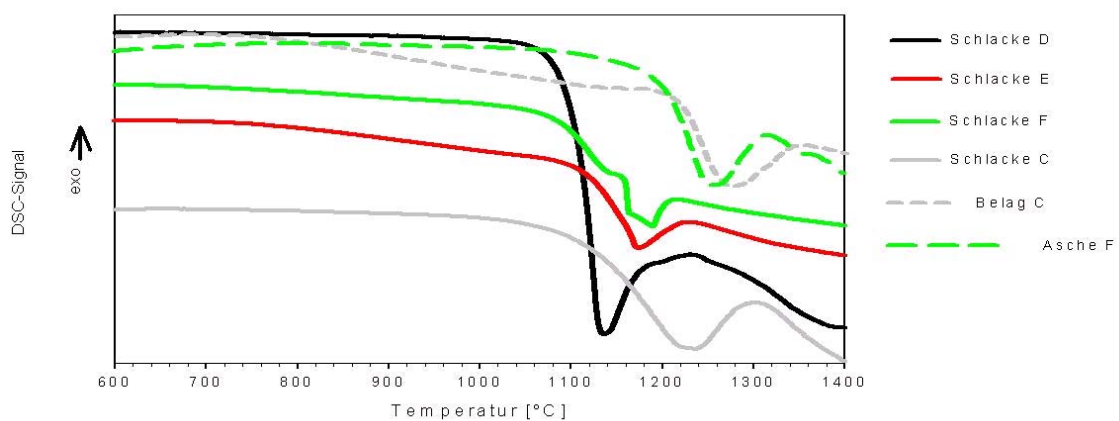


Abb. 6.37: Bestimmung der Schmelztemperaturen mittels DSC von Schlackeanbackungen aus Anlage C, D, E, F und als Vergleich die Schmelzpunkte einer Ascheablagerung aus dem Feuerraum von Anlage F und eines versinterten Belags aus Anlage C.

Die chemische Zusammensetzung verschiedener Schlacken wurde mittels RFA bestimmt und ist in Tab. 12.5 im Anhang aufgeführt. Die Hauptelemente der Schlacken bestehen aus Si, Al und Ca. Der SiO_2 Gehalt schwankt zwischen 30 und 40 Gew.-%. Bei Al_2O_3 um die 10 Gew.-% und bei CaO um die 25 Gew.-%. Der Fe_2O_3 Gehalt liegt zwischen 4-8 Gew.-%. MgO und Na_2O sind auch noch mit über 1 Gew.-% vorhanden. K_2O streuet zwischen 0,1 und 1 Gew.-%. Etwa 0,5 - 1 Gew.-% ZnO kommt in den Schlacken vor. Des Weiteren findet man auch in diesen Schlacken um 1 Gew.-% P_2O_5 . Die restlichen gemessenen Elemente wie SO_3 , Cl und PbO kommen nur in sehr geringen Mengen vor. In Abb. 6.38 ist die Zusammensetzung der Schlacken der Anlagen F, D, H und I dargestellt.

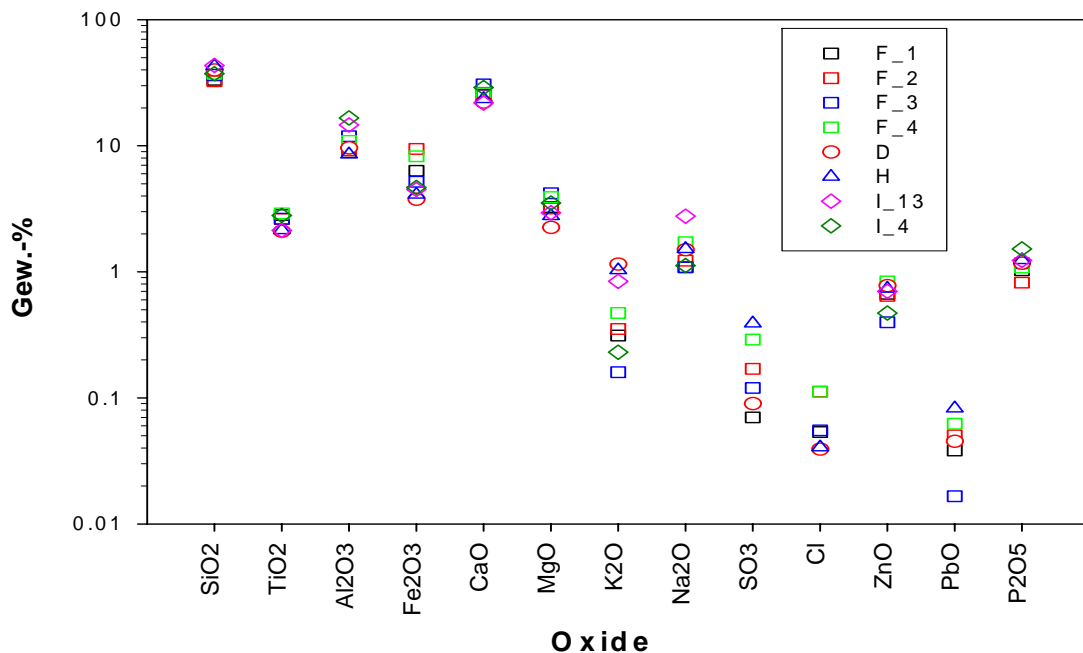


Abb. 6.38: Chemische Zusammensetzung aus der Schlackeanbackungen aus den Anlagen F, D, H und I. Die Schlacken aus Anlage F stammen aus verschiedenen Bereichen des Feuerraums unterhalb der Stützbrenner. Schlacke F_3 und F_4 sind identisch, bei F_4 ist der braune Belag auf der Schlacke mitanalysiert worden. Bei Anlage I sind ebenso 2 Schlacken aus dem Feuerraum analysiert worden (Daten s. Anhang Tab. 12.5).

Die Schlacke aus dem Feuerraum der Müllverbrennungsanlage D und I werden als repräsentative Schlacke im Folgenden näher beschrieben. In Abb. 6.39 ist ein Rückstreuerelektronenbild dieser typischen Schlacke dargestellt, woran ihr dichtes Gefüge gut zu erkennen ist.

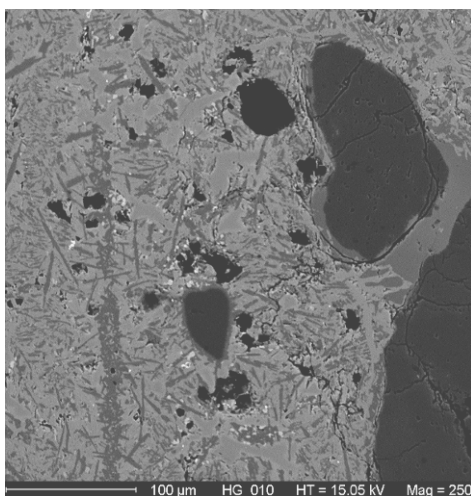


Abb. 6.39: BSE-Bild einer repräsentativen Schlacke aus Anlage D. Die dunklen runden bis eckigen Körner bestehen aus SiO_2 bzw. Al_2O_3 , die feinen nadeligen aus Pyroxen und Plagioklas. Die dichte Matrix besitzt häufig eine Melilithzusammensetzung (Phasenanalyse s. Abb. 6.40).

Die Hauptphasen dieser Schlacken sind Silikate. Oft sind nadelige dunkle Kristalle aus Ca-reichen Pyroxenen und Plagioklase vorhanden. Die hellen Phasen sind Titan-reiche Pyroxene mit bis zu 15 Gew.-% TiO_2 (s. Anhang Tab. 12.6, Messpunkt 33 und 66). Die schwarzen runden bis leicht eckigen Körnern bestehen aus reinem SiO_2 und Al_2O_3 . Die Matrix um die nadeligen Kristalle besteht aus Melilith, die maximal 5 Gew.-% ZnO enthalten und aus Pyroxenen. Es liegen z.T. auch devitrifizierte Schmelzen vor, die bis zu 5 Gew.-% P_2O_5 in ihre Struktur eingebaut haben. Neben den Pyroxene Melilithen und Feldspäte sind röntgenographisch auch Wollastonit identifiziert worden. In Abb. 6.40 ist ein typisches Pulverdiffraktogramm einer Schlackeanbackung dargestellt. Da Phasen, die mit weniger als 5-10% vorkommen, nicht identifiziert werden können, treten, wie in Kap. 4.2.1 erwähnt, Probleme bei der exakten Phasenidentifizierung auf.

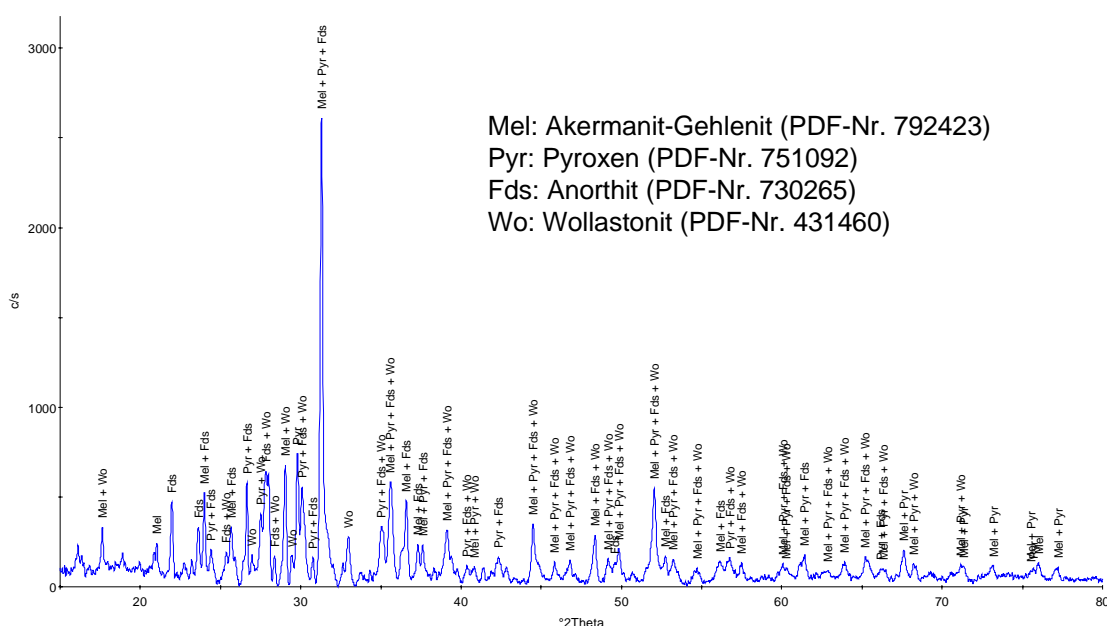


Abb. 6.40: Pulverdiffraktogramm (Cu K α -Strahlung) der Schlackeanbackung aus Anlage D. Neben den mit der EMS identifizierten Phasen Pyroxen, Melilith und Feldspat ist auch Wollastonit vorhanden.

Phasen der Melilithgruppe sind in den Schlacken im Feuerraum der Anlage I quantitativ mit der EMS analysiert worden und in Tab. 12.7 bis Tab. 12.10 im Anhang dargestellt.

Die Probe I_13 befand sich direkt im Feuerraum, Probe I_4 etwa 1 m darüber. In beiden Proben sind devitrifizierte Melilithe identifiziert. Der SiO₂ -Gehalt variiert zwischen 25 und 43 Gew.-%. Der CaO- Gehalt dieser Minerale liegt zwischen 30 und 41 Gew.-%. Das Ca kann durch geringe Mengen an Na ersetzt werden. K spielt bei diesen Meliliten keine Rolle. Die Gehalte an Al, Fe, Mg und Zn variieren z.T. recht stark von einander. In Abb. 6.41 ist diese Variation der Gehalte anhand der Anteile pro Formeleinheit eines Meliliths mit der allgemeinen Formel (Ca,Na,K)₂(Zn,Mg,Fe²⁺,Fe³⁺,Al,Si)₃O₇ dargestellt. Die Meliliten aus der Schlacke I_13, die aufgrund ihrer Lage im Feuerraum der direkten Flammeneinwirkung ausgesetzt sind, besitzen teilweise einen Zn-Gehalt über

0,2 pfu und der Al-Gehalt liegt meist unter 0,3 pfu. Die Schlacke I_4, die nur 1 m davon entfernt beprobt wurde, zeigt hingegen einen allgemein höheren Gehalt an Al, der Zn-Gehalt hingegen ist geringer. Aber nicht nur zwischen diesen zwei Schlackeanbackungen an zwei verschiedenen Positionen sind Variationen zu erkennen sondern auch innerhalb der einzelnen Proben (Abb. 6.42). Die Schlacke I_13 zeigt eine Zunahme an Al und Fe+Mg pro Formeleinheit je weiter man von der Seite, die im direkten Kontakt mit dem FF-Material ist, zu dem Rauchgas zugewandten und damit wärmeren Seite kommt. Der Zn-Gehalt, der in dieser Probe höher liegt als bei I_4, nimmt hingegen Richtung Rauchgasseite ab. In der Schlacke I_4 ist der Trend und Anteil von Fe + Mg vergleichbar zu I_13. Der Al-Gehalt nimmt hingegen zur Rauchgasseite ab, der Zn-Gehalt geringfügig zu. Somit schwanken die Zusammensetzungen einzelner Phasen, wie die der Melilithe, innerhalb einer Anlage teilweise im μm -Bereich um mehrere Gewichtsprozent (z.B. ZnO: 16 bis 4 Gew.% in I_13). Weitere Phasen wie Pyroxen, Anorthit, Willemit, Franklinit, Anhydrit und Spinell sind in diesen Schlacken anhand der EMS-Analysen (Anhang Tab. 12.7 und Tab. 12.9) neben devitrifizierten Gläsern identifiziert.

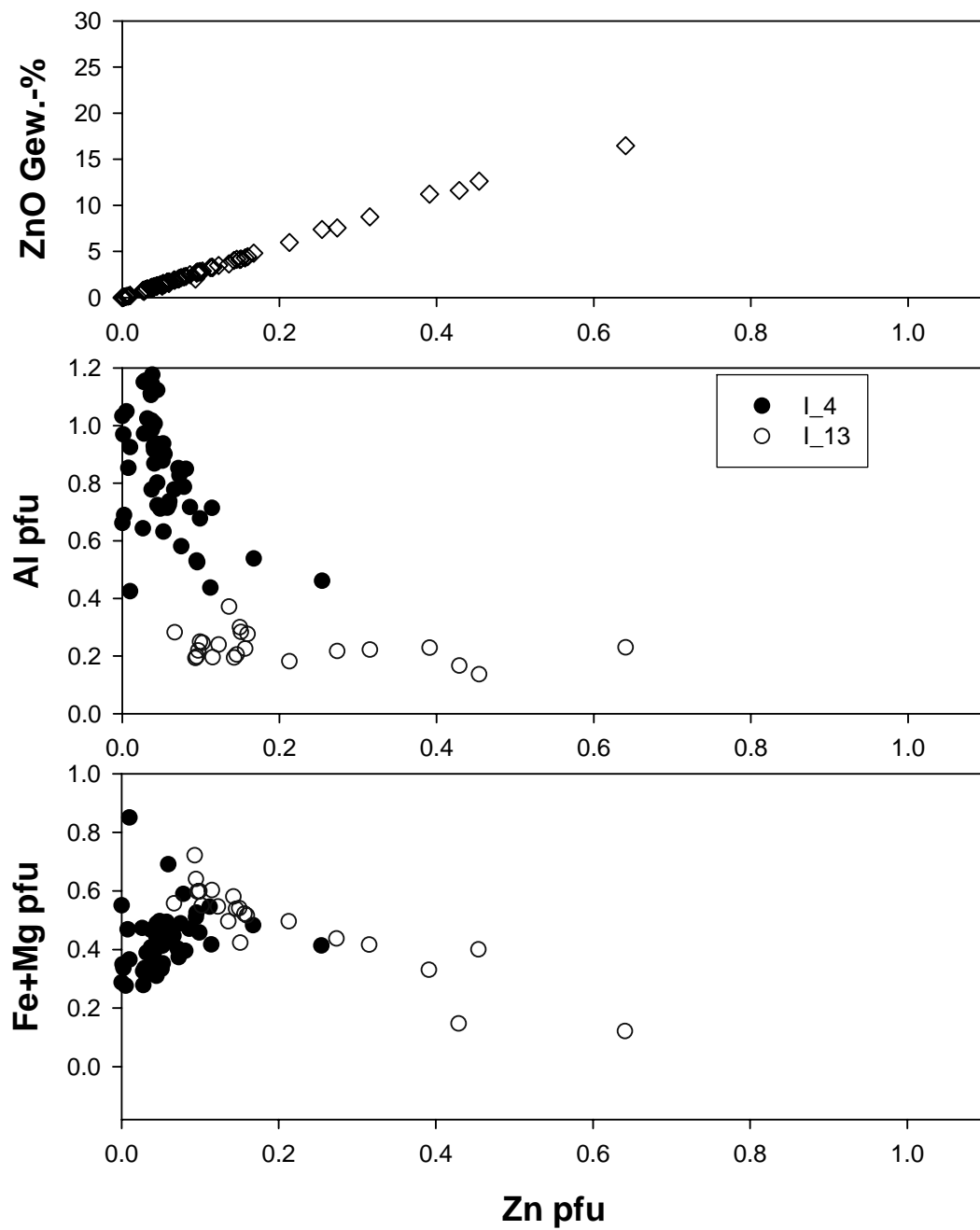


Abb. 6.41: Zusammensetzung der Melilithe aus Schlacke I_4 und I_13. Dargestellt ist der Anteil von Zn pro Formeleinheit (pfu) gegen den Anteil Al pfu und Fe + Mg pfu, sowie den Anteil Gew.-% ZnO pro Zn pfu. Unterschiede zwischen den Melilithen dieser 2 Schlacken sind erkennbar. Siehe Erläuterung im Text und Tab. 12.8 und Tab. 12.10 im Anhang.

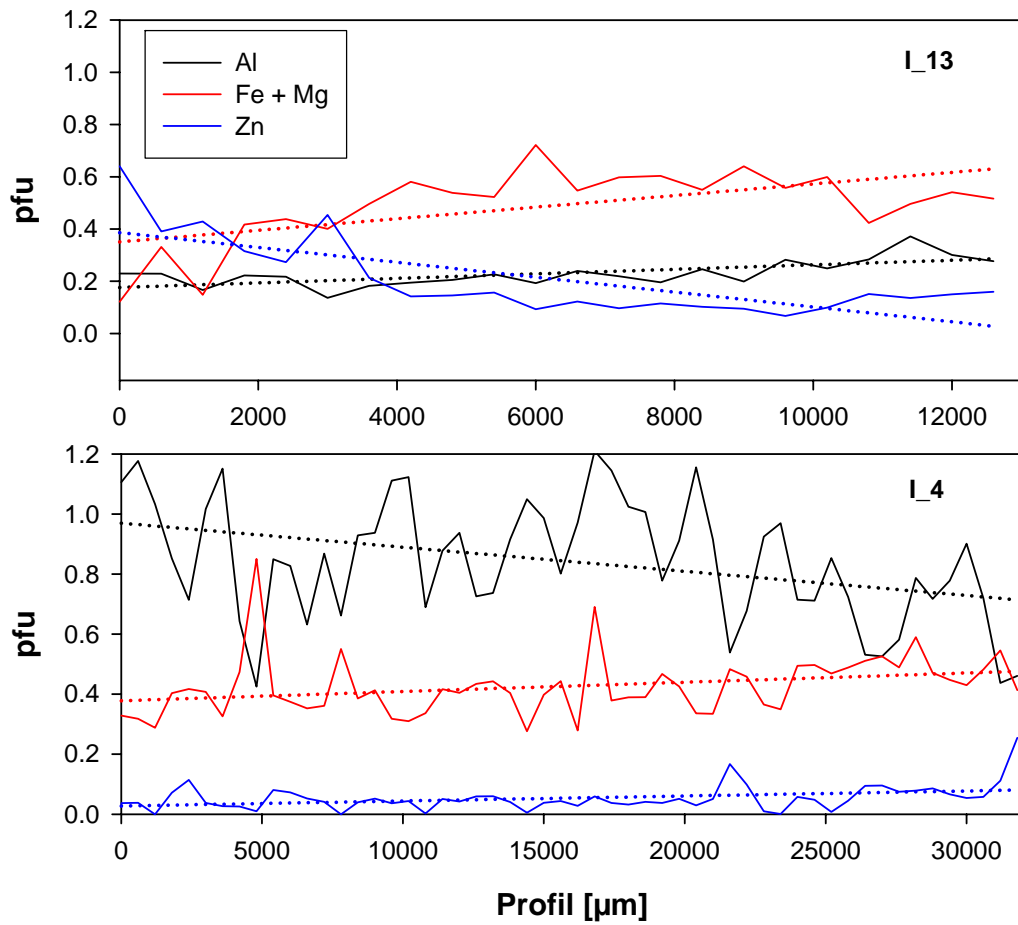


Abb. 6.42: Trends der Elemente Al, Fe + Mg und Zn in den Meliliten innerhalb der einzelnen Schlacken von I_13 und I_4 von der Seite am FF-Material (links) zur Rauchgasseite (rechts). Keine gemeinsame Tendenz liegt zwischen den 2 Schlacken vor. Erläuterungen s. Text und Daten in Tab. 12.8 und Tab. 12.10 im Anhang.

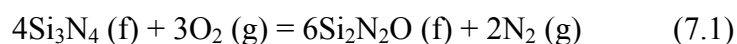
7 Diskussion – Korrosionsprozesse im System Feuerfestmaterial-Rauchgas

7.1 Oxidative Prozesse in Feuerfestmaterial

Bei dem Vergleich der drei identischen Platten aus zwei Müllverbrennungsanlagen und einer Biomasseverbrennungsanlage mit einer Referenzplatte kann man eine gravierende Änderung des Ausgangszustands von dem Feuerfestmaterial beobachten (Pawlowski *et al.*, 2006). Speziell die der Rauchgasoberseite zugewandte poröse Bindemittelmatrix ist davon betroffen. Die Untersuchungen der Bindemittelmatrix haben gezeigt, dass es sich nicht um reine Si_3N_4 handelt, sondern um Mischkristalle zwischen Al_2O_3 und Si_3N_4 . Si_3N_4 besteht aus 2 technisch relevanten Modifikationen. Die trigonale α -Phase mit der Raumgruppe P31c ist unter Sinterbedingungen die metastabile Ausgangsphase von Si_3N_4 -Pulvern, während sich die stabile β -Modifikation bei höheren Temperaturen bei dem Sinterprozess bildet. Diese Phase ist hexagonal mit der Raumgruppe P6_3 . Die Vorzüge an diesem Material liegen an den kombinierten Eigenschaften mit der guten Temperaturschockresistenz des Si_3N_4 , und der guten Sinterbarkeit durch den Zusatz von Al_2O_3 (Riley, 2000). In diesen Mischkristallen, den so genannten SIALONEN, wird im Si_3N_4 Gitter Si-N durch Al-O substituiert und man benutzt die allgemeine Formel $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ bzw. $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, wobei z von 0 bis 4,2 variieren kann. Eine detaillierte Übersicht zu diesem keramischen Werkstoff findet man bei Petzow & Hermann (2002) sowie Ekström & Nygren (1992).

Auf Grund des meist hohen Sauerstoffpartialdruckes im Rauchgas und der Temperatur findet eine passive Oxidation in den hier untersuchten Anlagen statt. Bei diesem Prozess bildet sich bei der Reaktion von SiC oder Si_3N_4 mit dem Oxidant SiO_2 als feste Phase, im Gegensatz zur aktiven Oxidation. Bei dieser bilden sich nur Gasphasen, die das System verlassen können (Jacobson, 1993). In Abb. 7.1 ist der Temperaturbereich der passiven und aktiven Oxidation abhängig von Sauerstoffpartialdruck bei SiC dargestellt. Auch bei einem geringen Sauerstoffgehalt, bedingt durch die Verbrennung in den Anlagen, liegt man auf Grund der Temperaturen meistens im Bereich der passiven Oxidation.

Eine Bindemittelmatrix aus reinem Si_3N_4 oxidiert an Luft (Opila & Jacobson, 2000) und bildet um das Si_3N_4 eine dünne Schicht $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ und darüber eine Schicht aus SiO_2 :



Andere Autoren (Ogbuji, 1995; Ogbuji & Bryan, 1995) gehen auch von einem graduellen Übergang mit abnehmendem N-Gehalt vom reinen Si_3N_4 zur SiO_2 Schicht aus. In beiden Fällen haben diese Schichten zu Beginn der Oxidation eine Dicke im

Nanometer Bereich. Falls sich diese SiO_2 -Schicht homogen ausbildet, kann nur noch eine geringe Menge an Sauerstoff aufgrund der geringen Diffusionsrate durch die Schutzschicht an das Si_3N_4 gelangen. Die weitere Oxidation und die damit verbundene Freisetzung von Stickstoff werden dadurch stark gehemmt. Als geschwindigkeitsbestimmende Größe wird entweder die Sauerstoffdiffusion durch die Oxidschicht angenommen oder die Auswärtsdiffusion des Stickstoffs. Bei reinem Si_3N_4 deutet vieles darauf hin, dass die Kinetik durch die Diffusion des Sauerstoffs durch die Oxidschicht bestimmt wird (Choi *et al.*, 1989; Du *et al.*, 1989). Die Oxidationsgeschwindigkeit kann man in reinen Systemen bei den vorherrschenden Temperaturen am Beginn ($t \ll 1\text{h}$) in einen linearen Bereich unterteilen und dann in einem Bereich, der einem parabolischen Gesetz folgt (Jacobson, 1993).

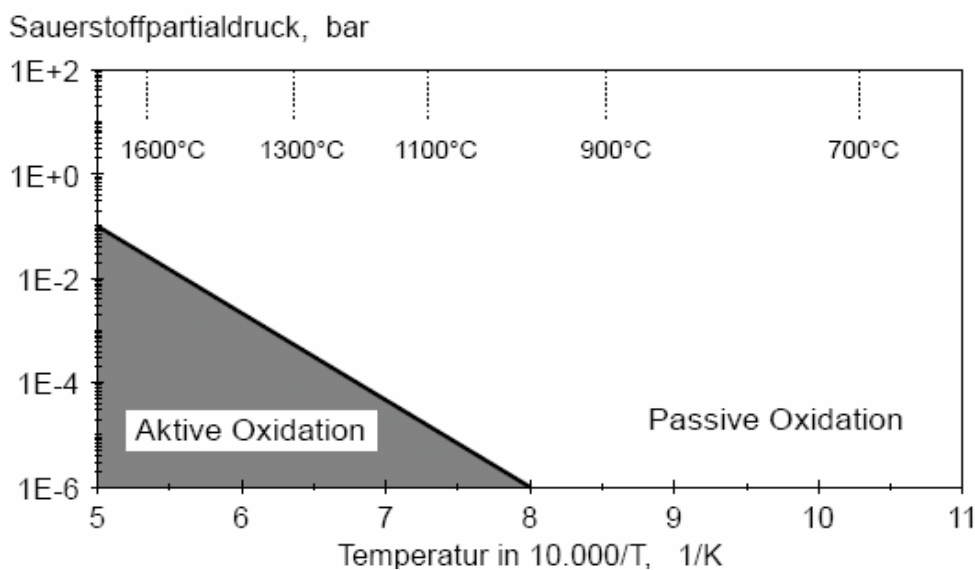
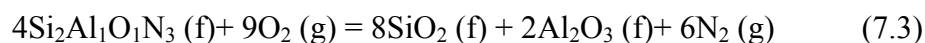


Abb. 7.1: Dargestellt ist der Bereich der aktiven, verbunden mit Materialverlust, und passiven Oxidation, die zu einer Massenzunahme bei SiC führt (nach Jacobson, 1993).

Die Oxidationsrate bei den hier vorliegenden SiAlON-Verbindungen ist gewöhnlich höher als bei reinem Si_3N_4 (Ekström & Nygren, 1992) und verläuft vereinfacht dargestellt:



Abhängig von der Temperatur bildet sich zum Teil amorphe oder kristalline Siliziumoxide und Alumosilikate wie Mullit (Ekström & Nygren, 1992; Shimada *et al.*, 1998). Bei Reaktion 7.3 entweicht ebenfalls Stickstoff als Gas. Diese Prozesse sind bei Temperaturen, wie sie in Verbrennungsanlagen vorliegen in der Bindemittelmatrix der untersuchten Proben zu erwarten. Aufgrund der sich bildenden Oxide um die Sialone kann dies zu einer Schutzschicht führen, die nur wenige nm dick ist und das Korn vor weiterer Oxidation abschirmt. Dadurch entweicht nur eine geringe Menge an Stickstoff.

Der durchgeführte Oxidationstest an der Referenzplatte (s. Kap. 6.1.3.1 und 6.1.4) zeigt genau dieses Oxidationsverhalten mit einer linearen Gewichtszunahme in den ersten

Minuten, gefolgt von einer Gewichtszunahme nach einem parabolischen Zeitgesetz der allgemeinen Form:

$$\omega^2 = k * t \quad (7.4)$$

wobei ω für die Gewichtszunahme steht, t die Zeit und k eine Konstante ist (Zymla *et al.*, 2002). Bei diesem Oxidationstest überlagert sich die Oxidation der SiC-Körner mit der Oxidation der Sialone aus der Bindemittelmatrix. Dabei ist die Oxidation des SiC auf Grund seiner im Vergleich zur Bindemittelmatrix geringen Oberfläche zu vernachlässigen. In den ersten 25 h oxidieren die Sialone. Wie in Abb. 6.13 gezeigt, weicht danach der gemessene Kurvenverlauf von der parabolischen Kurve ab und die Gewichtszunahme läuft gegen Null. Der Grund dafür ist, dass nach etwa 25 h alle freien Oberflächen der Bindemittelmatrix oxidiert sind und die Oxidation stoppt.

Die Oxidation der SiC Körner hat im Hinblick auf die korrosive Zerstörung des FF-Materials keine große Bedeutung. Grund dafür ist, dass die SiC-Körner sehr schnell eine Oxidschicht ausbilden, die mit den gewählten Analysemethoden auf Grund der geringen Dicke nicht aufgelöst werden kann. Diese ist dicht ausgebildet, so dass die Oxidation nach kurzer Zeit gegen Null geht und keine Zersetzung oder Zerstörung der primären SiC-Körner zu beobachten ist.

Eine wichtige Größe bei der Oxidation von nitridisch gebundenen Platten spielt die offene Porosität. Durch diese dringt der Sauerstoff in das FF-Material ein. Somit findet nicht nur eine oberflächennahe Oxidation statt, sondern auch das Platteninnere ist durch den eindringenden Sauerstoff der Oxidation ausgesetzt. Die ursprüngliche Porosität der untersuchten Platte hat bei den Messungen mit einem Helium Pycnometer eine offene Porosität von über 20 % ergeben (Abb. 6.12). Die vom Hersteller angegebene offene Porosität liegt bei etwa 14 %. Diese große Diskrepanz dieser zwei Werte liegt an den unterschiedlichen Messmethoden, womit die Porosität bestimmt wird. Diese werden im analytischen Teil näher beschrieben (Kap. 4.1.1). Aufgrund der feinen, z.T. nadeligen Strukturen und offenen Mikroporen, kann davon ausgegangen werden, dass die in dieser Arbeit verwendete Analysetechnik mit einem Helium Pycnometer (Bestimmung des Verdrängten Gasvolumens, im Gegensatz zur Wasseraufnahme) den genaueren Wert liefert und man von einer höheren Porosität ausgehen muss, als vom Hersteller angegeben wird. Aber auch Platten mit einer hohen offenen Porosität können ein gutes Oxidationsverhalten zeigen, da ein großer Einfluss auf das Fortschreiten der Oxidation der Durchmesser der Porenkanäle spielt. Je kleiner dieser ist, desto geringer ist der notwendige Sauerstofftransport in den inneren Teil der Platte. Dabei ist es nach Porz & Thummler (1984) auch nicht notwendig, dass die kleinen Porenkanäle durch SiO₂ versiegelt werden, damit eine Oxidation nur an der Oberfläche von dem Material stattfindet. Es genügt, wenn auf Grund der verengten Porenkanäle Sauerstoff nicht schnell genug durch die Poren transportiert wird. Wie in der weiteren Diskussion aber gezeigt wird, spielt dieser Effekt der Durchmesser der Porenkanäle bei den untersuchten Platten keine entscheidende Rolle um die Oxidation und die damit verbundene Veränderung des Materials zu bremsen.

Wenn die Anlage angefahren wird, steigt die Temperatur an dem FF-Material und eine passive Oxidation findet statt. Dies führt durch die Phasenneubildungen von SiO_2 und Alumosilikaten zu der anfänglichen Gewichtszunahme durch die Sauerstoffaufnahme und zu einer Abnahme der Porosität durch das größere Volumen der neuen Phasen. Gleichzeitig bilden sich aus den feinen nitridischen Nadeln mit einer hohen Oberfläche Phasen mit einer geringeren Oberfläche und reduzieren somit sehr stark die spezifische Oberfläche. Dies ist in den Experimenten (Abb. 6.12 bis Abb. 6.15) nachgewiesen worden und bestätigt auch die Untersuchungen von Zymła *et al.* (2002).

7.2 Eindringen des Rauchgases in Feuerfestmaterial

Das bei der Verbrennung entstehende Rauchgas enthält mitgerissene Partikel aus dem Glutbett und abhängig von der Temperatur, dem Brennstoff, und dem Sauerstoffgehalt Elemente als Gasphase in verschiedenen Speziationen (z.B. NaOH , NaCl , KCl , KOH , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaSO_4 , ZnCl_2). Aerosole sind im Rauchgas von Nano- bis Mikrometer vorhanden und reagieren mit den Gasphasen (Deuerling *et al.*, 2005; Jöller *et al.*, 2005). Die Gasphasen können bei entsprechend niedrigen Temperaturen auf dem FF-Material kondensieren und die Aerosole und Rauchgaspartikel bilden einen festen, eventuell auch schmelzflüssigen Belag auf den Platten der untersuchten Verbrennungsanlagen (Kaufmann *et al.*, 2000; Benker *et al.*, 2005). Die Bestimmung der Schmelzpunkte der Schlacken (Abb. 6.37) zeigt, dass Temperaturen an den Plattenoberseiten im Bereich der Schlackenbildung bei über 1100°C liegen. Durch die wasserhaltige und alkalienreiche Rauchgasatmosphäre können diese Schmelzpunkte aber noch gesenkt werden. In diesen Bereichen kommen aber auch Ascheablagerungen vor, die ab einer Temperatur von über 1200°C aufschmelzen würden. Somit kann man den Temperaturbereich zwischen 1100° und etwa 1200°C eingrenzen, in dem sich Schlackeablagerungen und lockere Ascheanbackungen auf dem FF-Material bilden. Daraus resultierend kann die Oberflächentemperatur des FF-Materials abgeschätzt werden.

In den FF-Materialien herrscht einerseits ein starker thermischer Gradient, der durch die Rauchgastemperatur (z.T. $> 1100^\circ\text{C}$) auf der einen Seite und der Membranwandtemperatur (ca. $250\text{-}500^\circ\text{C}$) auf der anderen Seite vorgegeben ist. Durch den Mechanismus der Thermophorese, deren treibende Kraft auf dem Temperaturgradienten beruht, können Gasmoleküle und eventuell auch Aerosole in die Platte durch die vorhandenen Wegsamkeiten eindringen und bei entsprechender Temperatur sich auf der Bindemittelmatrix sublimieren (Van Beek *et al.*, 2001). Andererseits gibt es auch einen chemischen Gradienten durch das vorbeiströmende Rauchgas in der Platte, der eine Infiltration der Gasmoleküle ermöglicht. Die Elemente des Rauchgases können auch nach der Bildung des Belags durch diesen zu der Plattenoberseite vordringen. Benker *et al.* (2005) haben die Porositäten von verschiedenen Belägen gemessen und kommen auf eine gemittelte offene Porosität von 40 %. Etwa 75 % der Poren haben eine Größe zwischen 5 und $50\text{ }\mu\text{m}$. Auch die in der

Untersuchung vorliegenden nitridisch gebundenen SiC-Platten stellen auf Grund der hohen offenen Porosität von über 15 % - auch nach einer primären Oxidation und Porenreduzierung- dem Temperaturgradient und dem chemischen Gradient keine Barriere dar. In mehreren Arbeiten wird das Eindringen von Elementen aus dem Rauchgas in FF-Material beschrieben (Spiegel *et al.*, 1998; Hohmann & Warnecke, 2005). Die Daten der in dieser Arbeit untersuchten FF-Materialien, auch wo keine Referenzplatten oder nur unzureichende Materialangaben zur chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des FF-Materials vorhanden sind, belegen, dass speziell die Schwermetallen wie Pb, Cu und Zn, (Erd-) Alkalien aber auch Anionen wie Cl und S aus dem Rauchgas und somit dem Brennstoff stammen und in das FF-Material eindringen. Es kann gezeigt werden, dass ein Transport von Elementen aus dem Rauchgas durch das FF-Material stattfindet und es zu Reaktionen zwischen Rauchgas und FF-Material kommt. Auch die Kondensation von Salzen auf der kälteren Rückseite der Platten kann durch Permeation des Rauchgases durch die Platten oder Massen erklärt werden. Die häufige Annahme, dass das Rauchgas nur durch Fugen zwischen den Platten zur Rückseite vordringt, wo es korrosiv auf die Membranwände einwirkt, kann durch die Untersuchungen des Materials widerlegt werden, da in den FF-Materialien sich Elemente aus dem Rauchgas befinden. Somit sind die Durchmesser der Porenkanäle groß genug, damit ein freier Gastransport stattfinden kann. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen von Hohmann und Warnecke (2005). Ob eine Gasphase durch das FF-Material transportiert wird oder kondensiert, hängt von der tatsächlichen Gaskonzentration und dem Sättigungsdampfdruck dieser Phase ab. Letzteres ergibt sich aus dem Temperaturprofil der Platte. Dieses kann sich während des Betriebs verändern, z.B. durch die Bildung von Rissen, die durch thermomechanische Spannungen verursacht werden. Dadurch verändert sich der Sättigungsdampfdruck. Ist dieser gleich der Gaskonzentration oder liegt darunter kondensiert die betrachtete Phase, liegt Sättigungsdampfdruck darüber findet keine Kondensation statt, bzw. kondensierte Phasen verdampfen wieder und werden so durch das FF-Material transportiert. Bei Hohmann und Warnecke (2005) wird dies detailliert beschrieben. Dabei zeigen sie auch, dass, zwar in Abhängigkeit der Plattengeometrie, Porosität und Breite der Fugen, ein Großteil der Permeation der Gasphasen durch die Platten stattfindet und nicht entlang von Fugen. Somit findet ein beträchtlicher Anteil des Stofftransports durch das FF-Material direkt statt.

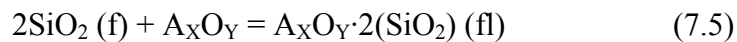
7.3 Unterschiedliche Prozesse an vergleichbarem Feuerfestmaterial in verschiedenen Anlagen

In den rauchgashaltigen Verbrennungsatmosphären in den untersuchten Verbrennungsanlagen ist der parabolische Verlauf der Oxidation nicht unbedingt gegeben, da in einigen Bereichen der Platten der Stickstoff durch die Oxidation komplett fehlt. Durch die Verteilung von Stickstoff in den Platten ist somit eine Möglichkeit vorhanden den Grad der Oxidation und damit der Korrosion in den Proben einzuordnen, da bei fortschreitender Oxidation immer mehr Stickstoff nach den

beschrieben Reaktionen 7.1 bis 7.3 als Gas entweicht. Wenn in der Bindemittelmatrix eine vollständige Oxidation stattgefunden hat, sollte kein Stickstoff mehr vorhanden sein.

7.3.1 Grundlagen der Alkalienkorrosion

An der Grenzfläche Belag – FF-Material und auch in den Poren der Platte existieren alkalienreiche Phasen und ein Partialdruck der Alkali-Oxide wie K_2O und Na_2O stellt sich in der Gasatmosphäre ein. Nach dem Prinzip der Säure-Base Theorie (Rapp, 1986; Jacobson, 1993) sind diese Oxide um so basischer je höher deren Aktivität ist. Eine hohe Konzentration der Alkalien erhöht die Aktivität. Bei entsprechend hohen Aktivitäten und Temperaturen reagieren nun die basischen Alkalioxide (A_XO_Y) mit den saueren Oxiden (SiO_2 , Al_2O_3) der sich bei der Oxidation gebildeten glasigen bzw. kristallinen Oxidschicht auf der Bindemittelmatrix und bilden eine Schmelze:



Somit entsteht eine dünne Schmelzschicht um das oxidierte Korn. In der Schmelzschicht ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff zu dem bisher geschützten inneren Bereich wieder erhöht und eine weitere Oxidation nach Gl. 7.3 mit Freisetzung von Stickstoff findet statt (Opila & Jacobson, 2000). Der frei werdende Stickstoff entweicht durch die Schmelze oder es bilden sich Gasblasen, die beim Abkühlen in den erstarrten Schmelzen erhalten bleiben.

Da die oben beschriebenen Modelle im Labormaßstab an sehr reinen Materialien nachgewiesen sind, wurden Experimente zur Verifizierung der oben beschriebenen Modelle an der Referenzplatte durchgeführt, da das Gefüge der Platte eine wichtige Rolle spielt. An der Referenzplatte, die 24 h bei hohen Temperaturen einer Luftatmosphäre und mit einer K-Schmelze bedeckt war (Kap.6.1.3.2), findet eine Infiltration auf Grund des chemischen Gradienten von Kalium in das poröse Material statt. Da es keine Anzeichen gibt, dass das Kalium als Schmelze in die Platten eingedrungen ist, stammt das K_2O aus der Dissoziation von K_2SO_4 . Das infiltrierte Kalium reagiert in einer Gas-Festkörperreaktion mit der Bindemittelmatrix aus Si-Al-O-N bzw. deren Oxidationsprodukten. Diese neuen Phasen lassen sich röntgenographisch nicht nachweisen und liegen somit in einer amorphen Struktur vor oder sind in zu geringen Mengen vorhanden. Das Sulfat-Ion wird hingegen abtransportiert und reagiert in diesem Temperaturbereich nicht mit dem FF-Material. Der Stickstoff zeigt in der kurzen Zeit nur eine geringe Tendenz aus dem Bindemittel zu entweichen. Eine Infiltration der Alkalien und eine Reaktion mit der Bindemittelmatrix sind somit gegeben. Die Tiefe der Infiltration ist von der Temperatur, der Zeit und der Menge an nachgelieferten K-Ionen ab. Ähnliche Beobachtungen sind an reinen Si_3N_4 -gebundenen SiC Platten gemacht worden (Wang *et al.*, 1998).

Der feste Belag auf der Platte aus der untersuchten Biomasseverbrennungsanlage besteht zum Großteil aus Silikaten, ist aber, durch den Brennstoff der Biomasseverbrennungsanlage bedingt, reich an Alkalien, speziell Kalium (Westberg *et*

al., 2003). Der hohe K-Gehalt im Rauchgas spiegelt sich in dem hohen K-Gehalt der untersuchten Ablagerungen wieder. In der Brennkammer der Biomasseverbrennungsanlage wird ein Großteil des Kaliums als Kaliumhydroxid oder Kaliumoxid vorliegen (Baxter *et al.*, 1998; Westberg *et al.*, 2003; Blomberg, 2006). Der Mittelwert von Kalium des Belags auf dem FF-Material von dieser Platte liegt bei etwas mehr als 10 Gew.-%. Dies liegt deutlich über dem Mittelwert von 1 bis 3 Gew.-% in Belägen aus mehreren Müllverbrennungsanlagen (Warnecke, 2004). Nach dem Prinzip der oben beschriebenen Alkalienkorrosion (Gl. 7.5) kann somit, wie an der Platte aus der Biomasseverbrennungsanlage C gezeigt, in dem alkalienreichen Umfeld einer Biomasseverbrennungsanlage dieser Korrosionsmechanismus stark ausgeprägt sein.

Neben dem Alkaliengehalt spielt der Wassergehalt beim Oxidations- und Korrosionsverhalten in der Platte ebenfalls eine wichtige Rolle, da der Brennstoff im Feuchtigkeitsgehalt stark variieren kann. Speziell bei der Holzverbrennung kann der Wassergehalt im Brennstoff bei bis zu 50 Gew. % liegen (Westberg *et al.*, 2003), was einen hohen Wassergehalt im Rauchgas zur Folge hat. Laut Betreiber der Biomasseverbrennungsanlage C werden diese Werte im Betrieb erreicht. Zwei Effekte spielen nun eine Rolle. Zum einen wird durch den hohen Wasserdampfgehalt die Schmelztemperatur bei der sich die oben beschriebene alkalische Silikatschmelze bildet herabgesetzt, was zu einer früheren Aufschmelzung und somit zur verstärkten Oxidation bei niedrigeren Temperaturen der Bindemittelmatrix führt. Zum Anderem führt der hohe Wassergehalt in den offenen Poren der Platte, in dem Teil der Platte, wo die Temperatur trotz der Reduzierung der Schmelztemperatur zu gering ist zur Schmelzbildung, zu einer höheren Oxidationsrate, da Wasser eine höhere Löslichkeit als Sauerstoff in der sich bildenden Oxidschicht hat und auch als Oxidant wirkt (Opila & Jacobson, 2000). Die Oxidationsrate nimmt mit steigendem Wasserdampf-Partialdruck logarithmisch zu (Tonessen *et al.*, 2005). Dieser Effekt der beschleunigten Oxidation durch erhöhten Wasserdampfgehalt wird auch bei einem standardisierten Test der Oxidationsbeständigkeit von SiC Feuerfestmaterialien (ASTM C 863-83, reapproved 1988) verwendet.

7.3.2 Beispiel einer starken Alkalienkorrosion in Biomasseverbrennungsanlage

Die Platte aus der Biomasseverbrennungsanlage zeigt eine starke Veränderung des Gefüges unterhalb des Belags (s. Kap.6.1.2). Das FF-Material bildet etwa die ersten 5 mm eine dichte glasige Masse um die SiC-Körner. Zum Teil sind runde Poren in der glasigen Masse enthalten. Zusätzlich zu den Elementen aus der ursprünglichen Matrix (Si, Al) sind die Elemente Kalium und Natrium angereichert. Die runden Poren in dieser obersten Schicht zeigen, dass das Material aufgeschmolzen war und sich Gasblasen in der Schmelze gebildet haben. Das Fehlen von Stickstoff deutet auf eine vollständige Oxidation nach den oben beschriebenen Prozessen der Bindemittelmatrix hin, wobei der entweichende Stickstoff die Gasblasen bildet. Abb. 7.2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme und ein Rückstreuелеlektronenbild dieses

dunklen porösen Bereichs aus Abb. 6.2 mit seinen reliktsichen SiC-Körnern und die runden Poren. In dieser Schicht hat sich um die Phasen der Bindemittelmatrix keine passivierende Oxidschicht bilden können.

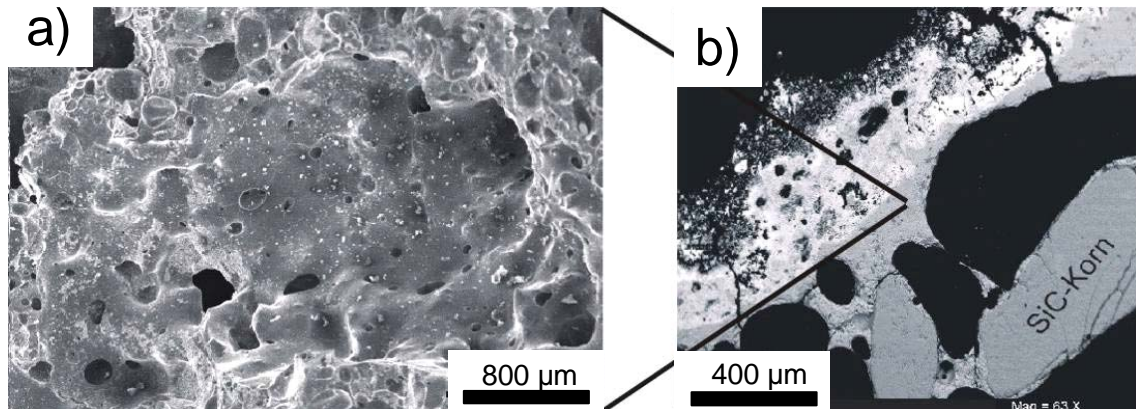


Abb. 7.2: Bilder der aufgeschmolzenen Bindemittelmatrix aus Anlage C
a) REM-Aufnahme
b) BSE-Bild des obersten Bereichs unterhalb der Ablagerungen

7.3.3 Verhalten vergleichbarer Materialien in MVAs

In der Platte aus der MVA A sind ebenso Alkalien in die Platte als Gasphase bzw. Aerosole infiltriert und reagieren mit der Bindemittelmatrix und führen zur Bildung neuer K-Si-Al-O-N Verbindungen. Im Gegensatz zur Platte C ist der Stickstoff bis an die Unterseite des braunen Belags noch vorhanden und impliziert, dass dort im Gegensatz zur Platte aus der Biomasseverbrennungsanlage C keine starke Oxidation des Ausgangsmaterials stattfand und keine flächenhafte Schmelzbildung. In dem beobachteten Bereich der Anlage A war die Temperatur, die Aktivität der Alkalioxide bzw. der Wassergehalt nicht ausreichend um eine massive Oxidation und der damit verbundenen Freisetzung von Stickstoff oder Aufschmelzung der Bindematrix zu erreichen und ist auf den unterschiedlichen Brennstoff in den zwei Anlagen zurückzuführen.

Bei der Platte aus der MVA B ist, neben der ebenfalls stattfindenden Infiltration der Alkalien, in den obersten Millimeter der Stickstoff rausgelöst und es sind runde Poren ähnlich zur Platte aus der Biomasseverbrennungsanlage vorhanden. Auch dort ist der oberste Bereich des Feuerfestmaterials aufgeschmolzen.

Beide Platten aus den MVAs sind etwa gleich lang im Betrieb. Somit ist der Faktor Zeit hier nicht das ausschlaggebende Kriterium für das unterschiedliche Oxidationsverhalten. Die Verhältnisse der Alkalien Kalium zu Natrium, die sich in den Platten ablagern, liegen in beiden MVAs (Abb. 6.11) annähernd auf einer Geraden und unterscheiden sich deutlich von dem Trend, der bei der Biomasseverbrennung zu erkennen ist. Dort ist der Kaliumgehalt wesentlich höher als bei den Platten aus den

MVAs. In den oberflächennahen Bereichen ist allgemein ein höherer Gehalt an Alkalien vorhanden.

Ein Unterschied zwischen den Platten aus den MVAs ist aber bei der Konzentration von Alkalien in der Bindemittelmatrix zu beobachten. In Anlage B ist diese höher (Anhang Tab. 12.2 und Tab. 12.3). Diese unterschiedlich hohen Absolutwerte in der Platte sind auch im Rauchgas zu erwarten. Dies deutet auf unterschiedliche Eigenschaften des Brennstoffs in den 2 MVAs hin, was zu höheren Glutbetttemperaturen in Anlage B führt und somit den Austrieb von Alkalien ins Rauchgas verstärkt (Spiegel, 2005). Höhere Temperaturen und eine höhere Alkalienkonzentration im Rauchgas erklären diese Aufschmelzung und die damit verbunden zunehmenden Oxidation und Korrosion in der Platte aus Anlage B.

Die Elementverteilungsbilder und Linienprofile senkrecht zur Oberfläche belegen (Abb. 6.4 bis Abb. 6.10), dass die Alkalien und auch Erdalkalien wie Ca über die vorhandene offene Porosität als Gasphase oder Aerosol in die Platte entlang einer breiten Front eindringen. Zwischen diesen Elementen und der oxidierten Bindemittelmatrix können Gas-Festkörperreaktionen im Subsolidus stattfinden, aber auch Kondensation der Gasmoleküle nach dem bei Hohmann und Warnecke (2005) beschriebenen Prinzip ist anzunehmen mit anschließender Reaktion der Ablagerungen mit dem FF-Material. Auch feine Aerosole, die durch entsprechend große Poren eindringen, können sich auf Bindemittelmatrix ablagern und mit dieser reagieren. Bei dem Rauchgas, das in die Platten eindringt, liegen komplexe Gasmischungen vor. Abhängig von der Elementspezifizierung finden die Reaktionen in unterschiedlichen Temperaturfenstern statt. In der Platte aus Anlage A gibt es zwei voneinander getrennte Bereiche, in denen es zu einer Reaktion der Bindemittelmatrix mit Kalium kommt. Dies deutet darauf hin, dass Kalium entweder in zwei unterschiedlichen Spezifizierungen vorliegt und so bis in die unterschiedlichen Temperaturfenster transportiert wird, wo sie mit der Bindemittelmatrix reagieren. Oder aber aufgrund des höheren Sättigungsdampfdruck in dem K-freien Bereich die K-haltige Spezifizierung als Gasphase ohne Reaktion mit der Bindemittelmatrix weitertransportiert wird und erst im hinteren Teil, bei einem abnehmenden Sättigungsdampfdruck, bedingt durch eine Änderung des Temperaturgradienten dort sich sublimiert und mit der Bindemittelmatrix reagiert. Calcium reagiert genau in diesem Temperaturbereich, in dem ein Teil des Kaliums schon mit der Festphase reagiert hat, der Zweite noch nicht. Auch in der Platte C ist aus diesen Gründen eine Anreicherung von Na im oberen Bereich der Platte zu beobachten und dann erst im hinteren Teil der Platte wieder.

7.4 Beläge in Verbrennungsanlagen

7.4.1 Schlacke auf Feuerfestmaterial

Bei den untersuchten Schlacken aus den Feuerräumen streut der Gesamtchemismus in dem Bereich von Rostschlacken aus verschiedenen Müllverbrennungsanlagen (Reimann, 1994) (Tab. 7.1).

Tab. 7.1: Vergleich der Zusammensetzung von Schlacken und Belägen aus den untersuchten Proben mit Literaturwerten sowie eines natürlichen Basalts (mid-ocean-ridge-basalt)

	Schlacke						Belag					Basalt
	Mittelwert Schlacke	Min.-Wert Schlacke	Max. Wert Schlacke	Mittelwert Schlacke	Min.-Wert Schlacke	Max. Wert Schlacke	Feuer-raum	1. Zug	BVA C	Min.-Wert MVA	Max. Wert MVA	MORB
	Anhang Tab. 12.5			(Reimann, 1994)			(Warnecke, 2004)		Anhang Tab. 12.10, Tab. 12.11, Tab. 12.16			(Allan et al., 1988)
SiO ₂	37,03	32,51	42,96	49,63	29,63	68,45	30,4	18,6	60,87	21,0	43,0	47,33
TiO ₂	2,54	2,10	2,90	k.A.	k.A.	k.A.	2,7	2,5	0,29	2,0	3,0	0,68
Al ₂ O ₃	9,86	8,56	11,91	9,45	0,94	17,96	9,6	7,2	10,10	9,0	15,0	19,09
Fe ₂ O ₃	6,18	3,76	9,46	6,86	0,29	15,73	9,8	7,0	0,91	4,0	7,0	8,07
CaO	25,67	22,18	30,72	14,13	4,20	19,59	30,5	29,4	10,42	22,0	37,0	12,90
MgO	3,26	2,25	4,20	2,32	0,66	2,98	2,5	2,2	1,06	3,0	5,0	9,87
K ₂ O	0,58	0,16	1,15	1,45	0,36	2,53	1,2	3,8	13,25	1,0	3,0	0,03
Na ₂ O	1,36	1,09	1,72	3,24	0,67	4,72	1,9	3,4	0,98	2,0	3,0	1,91
SO ₃	0,19	0,07	0,39	0,72	0,50	1,00	3,1	15,6	0,10	0,0	3,0	k.A.
Cl	0,07	0,04	0,11	0,27	0,03	0,63	0,7	1,7	0,10	0,0	0,0	k.A.
ZnO	0,68	0,40	0,84	0,60	0,06	2,61	1,4	3,3	1,21	1,0	10,0	k.A.
PbO	0,05	0,02	0,08	0,17	0,06	0,56	0,2	0,2	0,00	0,0	0,0	k.A.
P ₂ O ₅	1,09	0,82	1,24	1,40	0,69	7,79	3,1	3,1	0,78	1,0	8,0	k.A.

Auffällig sind nur die allgemein höheren CaO-Werte in den Schlacken dieser Studie aus den Feuerräumen der Anlagen F, D, H und I. Bei den Schlackezusammensetzungen der MVAs (s. Anhang Tab. 12.5) handelt es sich um eine basische Zusammensetzung, vergleichbar in der Natur mit Basaltschmelzen, hingen die Schlacken aus der BVA sind auf Grund ihres höheren Si-Gehalt saurer einzustufen. Da die Literaturwerte sehr stark streuen kann man keine allgemeingültigen Aussagen zu diesen Schlacken machen.

Manche der Schlacken aus den Anlagen dieser Studie zeigen runde Hohlräume auf. Somit müssen volatile Gase in den schmelzflüssigen Belägen enthalten gewesen sein, die auf Grund der hohen Viskosität nicht entweichen konnten. Die untersuchten Schlacken zeigen einen sehr ähnlichen Chemismus zu den Zusammensetzungen der versinterten Belägen auf dem FF-Material aus dieser Studie und auch zu den Literaturwerten (Warnecke, 2004) von Belägen aus dem Feuerraum und von Belägen auf FF-Material aus dem 1. Zug.

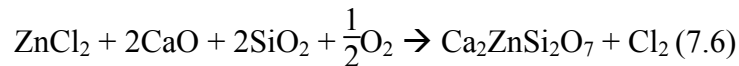
Die Werte von SO_3 und Cl gehen aber in den Schlacken gegen Null. Dies liegt daran, dass diese Elemente in Schmelzen sehr volatil sind und somit in den erstarrten Schmelzen fehlen. Ähnlich verhalten sich die Alkalien Natrium und Kalium. Dies erklärt den geringeren Gehalt an diesen Elementen in den Schlacken im Vergleich zu den nicht aufgeschmolzenen Belägen aus diesen Bereichen der Anlagen. Diese volatilen Phasen führen ebenso zu der beobachteten Porenbildung in den Schlacken. Aufgrund des ähnlichen Chemismus zwischen den Belägen und Schlacken sind die Schlacken in situ durch lokale Temperaturerhöhungen und Aufschmelzungen der abgelagerten Beläge entstanden. Eine häufige Stelle, wo man diese Schmelzanbackungen durch erhöhte lokale und temporär begrenzte Temperaturerhöhungen bis zu 1300°C findet, befindet sich im Bereich der Stützbrenner.

7.4.2 Versinterte Beläge auf Feuerfestmaterial

In den Belägen und in direktem Kontakt mit dem FF-Material treten häufig Melilithe auf.

In den untersuchten MVAs findet man zwei unterschiedliche Typen von Meliliten in den Belägen. Die ersten dieser Melilithe bestehen aus Kugeln, die auf Grund ihres hohen Al-Gehalts in die Gruppe der Gehlenite fallen. Sie befinden sich meist nahe der Oberseite des Belags (s. Abb. 6.28). Der innere Kern dieser Kugeln ist fast Zn frei. Die runde Form und auch der unterschiedliche Chemismus deuteten auf einen anderen Entstehungsort im Vergleich zu den restlich beobachteten Meliliten hin. Der Zn-Gehalt ist ähnlich gering wie in den Schlacken auf dem Rost (Reimann, 1994). Auch die runde Form deutet darauf hin, dass es sich um erstarrte und devitrifizierte Schmelztopfen handelt, die auf dem Rost bei der Verbrennung entstanden sind und mit dem Rauchgas aus dem Glutbett mittransportiert und wegen ihrer Viskosität am Belag haften bleiben. In den gefundenen Schmelzkugeln ist auch ein erhöhter Gehalt an Na vorhanden und dies führt zu einer Reduzierung der Schmelztemperatur (Deer *et al.*, 1998). Der Zn-Saum am äußeren Rand dieser Schmelzkugeln hat sich erst sekundär während des Transportes oder im abgelagerten Zustand durch Absorption von Zn aus dem Rauchgas gebildet.

Die zweite Variante der Melilithe hat einen geringeren Anteil an Al aber dafür deutlich mehr Zn, teilweise bis zu 25 Gew.-%, wie Abb. 6.30 zeigt. Diese liegen direkt auf der Oberfläche des FF-Materials auf. Auf Grund der niedrigeren Oberflächentemperatur des FF-Materials im Vergleich zum Rauchgas kondensieren auf der Oberfläche Elemente und Aerosole und reagieren in situ miteinander auf der Oberfläche unter der Bildung von Meliliten. Denkbar sind aber auch Reaktionen zwischen Gasphasen und Festkörpern. Da die Melilithe auch in oberflächennahen Rissen und Poren zu finden sind (s. z.B. Abb. 6.29), hat der Transport des Zinks in der Gasphase stattgefunden und nicht als Schmelze, da keine Anzeichen einer Infiltration einer Schmelze in die Risse und Poren zu beobachten ist. Vermutlich gelangt ein Großteil des Zn in Form von ZnCl_2 zu der Bindemittelmatrix und reagiert dort nach folgender Reaktion:



Dabei muss das benötigte Calcium ebenfalls aus dem Rauchgasstrom stammen, da es primär nicht in dem FF-Material vorhanden ist. Das Silizium hingegen steht der Reaktion durch die Oxidation der Bindemittelmatrix zur Verfügung. Somit findet eine Reaktion zwischen FF-Material und Elementen aus dem Rauchgas innerhalb der Platte statt und dadurch können Poren durch Mineralneubildungen verfüllt werden. Eine weitere wichtige Beobachtung ist, dass speziell die Melilithe, die sich in den Poren und Rissen gebildet haben, tendenziell einen höheren Anteil an Zink einbauen. Dies ist damit zu erklären, dass in diesem von der Wärmestrahlung geschützten, inneren Bereich die Temperatur geringer ist als an der Oberfläche und ZnCl_2 auf der oxidierten Bindemittelmatrix leichter sublimiert (vergl. Abb. 3.4) als auf der Oberfläche. Dort reagiert das ZnCl_2 in einer Festkörper-Festkörperreaktion nach Gleichung (7.6) weiter und das Zink wird in die Melilithstruktur eingebaut.

Die mit dem Rauchgas transportierten Sulfate, wie CaSO_4 , finden sich häufig auf den Meliliten (Abb. 6.24). Eine Möglichkeit der Melilithbildung unterhalb der Sulfate besteht darin, dass die benötigten Elemente für die Melilithbildung durch die poröse Sulfatschicht infiltrieren und bei sinkender Temperatur sich der Melilith unterhalb der Sulfatschicht bildet. Dies würde für einen Gastransport durch schon vorhandene Belagsschichten sprechen, wie sie auch bei Benker *et al.* (2005) beschrieben wird. Falls aber sich zuerst der Melilith auf dem FF-Material bildet und dann das Sulfat sich darauf ablagert, kann dies nur durch eine Veränderung der Umgebungsparameter erreicht werden. Dies tritt bei Änderung der Rauchgastemperatur oder der Rauchgaszusammensetzung durch veränderte Brennstoffzugabe oder bei einem Abschalten der Anlage ein.

7.5 Fazit: Korrosionsprozesse im System Feuerfestmaterial-Rauchgas

Die Untersuchungen zeigen, dass auch Feuerfestmaterialien unterschiedlicher Art von Korrosion betroffen sind. Bei den Feuerfestplatten ist meistens die Bindemittelmatrix aufgrund ihrer offenen Porosität vom korrosiven Angriff betroffen. Die SiC-Körner zeigen keine Wechselwirkung mit dem Rauchgas. Eine Infiltration durch die Platte kann nachgewiesen werden, da Elemente des Rauchgases in verschiedenen Bereichen der Platten auftreten und z.T. mit dem Bindemittel reagiert haben. Somit sind nicht nur die Fugen bei den Platten als Schwachstelle zu betrachten, sondern die Platte selber bietet vor Infiltration des Rauchgases keinen kompletten Schutz. Durch das Eindringen korrosionsrelevanter Elemente wie Chlor ist eine korrosive Wirkung auf die metallischen Komponenten hinter der Feuerfestzustellung nicht auszuschließen. Besonders anfällig verhalten sich Al-haltige nitridische Bindemittel in einer

Rauchgasatmosphäre mit einem hohen Anteil an Alkalien. Dies kann speziell bei der Biomasseverbrennung auftreten und führt zu einer Alkalienkorrosion.

Vor Infiltration korrosiver Element sind andere Feuerfestmaterialien wie Stampfmassen ebenso betroffen und zeigen eine Wechselwirkung mit dem Rauchgas.

Eine an der Oberfläche des Feuerraums häufig anzutreffende Phase stellt der Melilith dar. Diese Phasen besitzen z.T. einen hohen Zn-Gehalt. Diese Beobachtung kann als ein Ansatz genommen werden die Korrosion aktiv durch den Einsatz von Additiven zu reduzieren. Dies wird im Folgenden näher beschrieben und diskutiert.

8 Ergebnisse – Korrosionsschutz durch Einsatz von Additiven

In diesem Kapitel sind die experimentellen Ergebnisse zu den Laborversuchen dargestellt, die das Ziel verfolgen den korrosiven Einfluss von ZnCl_2 aus dem Rauchgas zu reduzieren. Des Weiteren werden potentielle Speicherminerale näher analysiert um darauf Rückschlüsse auf deren Einsatz in Verbrennungsanlagen zu ziehen.

8.1 Fixierung von Zink in Hardystonit

Die Untersuchungen der Schlackeanbackungen und des Belags auf dem FF-Material im ersten Teil dieser Arbeit geben Ansatzpunkte, welche Phasen sich einerseits in Bereich des Feuerraums und 1. Zugs der Anlagen bilden, bei der Abkühlung thermodynamisch stabil sind und bevorzugt Zn einbauen. Minerale, auf die die genannten Punkte zutreffen sind die Melilithe mit einer kompletten Mischungsreihe bis zum Zn-haltigen Endglied dem Hardystonit ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$). Melilith-Mischkristall von bis zu 25 Gew.-% Zn in den Belägen im Feuerraum und im 1. Zug nachgewiesen.

8.1.1 Auswahl des Additivs 1 und Additivs 2

Segnit (1954) führte Experimente im System CaO-ZnO-SiO_2 zur Stabilität von Hardystonit bei 1 atm durch. Danach schmilzt Hardystonit kongruent bei einer Temperatur von 1425°C . Caprez *et al.* (1998) gaben eine Schmelztemperatur von 1445°C an. Caprez *et al.* (1998) und auch Röthlisberger *et al.* (1990) synthetisierten durch Sintern bei 1200°C über 12h bzw. bei 1250°C über 72h von stöchiometrischen Gemischen von CaCO_3 , SiO_2 und ZnO Hardystonit. Caprez *et al.* (1998) verwendeten einen Überschuss von etwa 1 Gew.-% ZnO um den Verlust von ZnO durch Evaporation zu kompensieren.

In der Synthese von Hardystonit durch gezielte Additivzugabe im Feuerraum einer MVA wird nun das Zn nicht als ZnO , wie in den Synthesen von Caprez *et al.* (1998) und auch Röthlisberger *et al.* (1990), sondern als ZnCl_2 aus dem Rauchgas zur Verfügung gestellt. Als zusätzliche Elemente zur Bildung von Hardystonit, werden noch Calcium, Silizium und Sauerstoff benötigt. Sauerstoff ist bei den Anlagen zur optimalen Verbrennung im Überschuss vorhanden. Zwei verschiedene Precursor für Ca und Si werden gewählt.

Precursor 1: Zugabe von Wollastonit (CaSiO_3) (im weiteren Verlauf: Additiv 1)

Precursor 2: Zugabe von einem Gemisch aus Calciumcarbonat und Quarz (im weiteren Verlauf: Additiv 2)

Additiv 1 besteht aus einem fein aufgemahlenen natürlichen Wollastonit. Für das Additiv 2 wird ein natürliches Gemisch aus fein gemahlenem CaCO_3 und SiO_2 gewählt, welches von dem Vereinigten Kreidewerken Dammann AG geliefert wurde. Quantitative Messungen mittels Röntgendiffraktometrie ergeben ein Gewichtsverhältnis dieser 2 Phasen von etwa 1:1 zueinander. Dadurch existiert ein Überschuss an SiO_2 im Verhältnis zu CaO bei der Synthese von Hardystonit. Um die Rauchgasatmosphäre zu simulieren wird reines ZnCl_2 (Merck pro analysi, min. 98%) verwendet. ZnCl_2 besitzt einen Schmelzpunkt bei 283°C und einen Siedepunkt bei 732°C . Aufgrund des hygroskopischen Charakters von ZnCl_2 ist stets ein geringer Gehalt an H_2O im System bei den Experimenten vorhanden.

8.1.2 Statische Versuche im geschlossenem System

8.1.2.1 Verwendung von Additiv 1

Nach dem in Kap. 5.2 beschriebenen Experiment in der Hydrothermalanlage wurden die Syntheseprodukte untersucht. Mittels Röntgendiffraktometrie des Synthesematerials kann nur das Additivmaterial Wollastonit detektiert werden und keine weiteren Phasen. Grund dafür ist, dass die neuen Phasen in zu geringen Mengen vorhanden sind und unter der Erfassungsgrenzegrenze von etwa 5 % liegen. Die mit der Mikrosonde untersuchten Streupräparate hingegen zeigen noch deutlich 2 weitere Phasen, die neben Si, Ca und O auch Zn eingebaut haben (s. Anhang Tab. 12.17). In Abb. 8.1 sind neben dem Additiv Wollastonit auch bis zu $50 \mu\text{m}$ große Kristalle der zwei neu gebildeten Phasen dargestellt. Bei der Phase, die etwa 20 Gew.-% Zn, 18 Gew.-% Si und 25 Gew.-% Ca enthält, handelt es sich um einen Hardystonit. Die zweite Phase enthält etwa 25 Gew.-% Zn, 56 Gew.-% Si und 18 Gew.-% Ca. Dies ist die Zusammensetzung eines reinen Zn-Feldspats mit der Formel $\text{CaZnSi}_3\text{O}_8$. Diese Phase wurde erstmals von Fehr & Huber (2001) hydrothermal ausgehend von CaCO_3 , SiO_2 und ZnO synthetisiert und beschrieben. Es konnte keine Phase identifiziert werden, in der Cl eingebaut ist und belegt, dass Cl während des Experiments als Gasphase vorliegt.

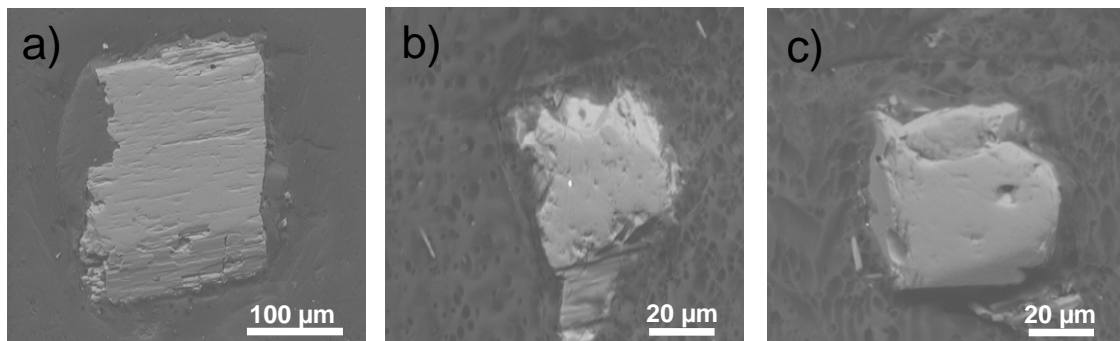


Abb. 8.1: BSE-Bilder von 3 Phasen, die nach der Synthese mit der EMS zu unterscheiden sind. a) das unreaktierte Additiv Wollastonit, b) ein neu gebildeter Hardystonit, c) ein in der Natur nicht existierender Zn-Feldspat.

In Abb. 8.2 sind die ternären und binären gemessenen Phasen im System $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{ZnO}$ dargestellt. Dort sind neben den Analysen aus Tab. 12.17 (Anhang) die Phasen Wollastonit (Wol), Hardystonit (Har), Willemmit (Will) (Zn_2SiO_4), Petedunnit ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$) und Zink-Feldspat eingetragen, die in diesem System auftreten. Man erkennt eine Häufung der Analysen um die Phasen Wollastonit, dem primären, nicht reaktierten Additiv, Hardystonit und Zn-Feldspat. Da diese Phasen röntgenographisch nicht erfasst werden, liegt der Mengenanteil unter 10 Gew.-%. Dies bedeutet aber auch, dass nur 5-10% der möglichen Reaktion stattfindet. Des Weiteren gibt es einzelne Analysen, die in den binären Systemen ZnO-SiO_2 , bzw. CaO-SiO_2 liegen, wobei keine reinen Phasen des binären Systems ZnO-CaO vorhanden sind. Andere Analysen streuen im ternären Phasendiagramm und haben keine Zusammensetzung, die man einer Phase zuordnen kann. Dabei handelt es sich um amorphe, nicht kristalline Phasen.

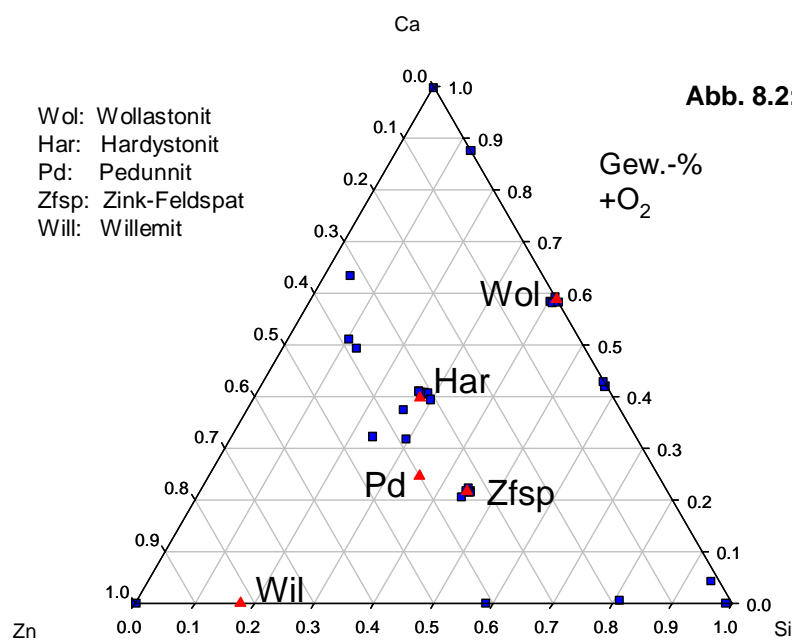
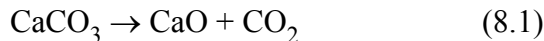


Abb. 8.2: Ternärer Schnitt des Systems Si-Ca-Zn (+ O₂). Rechtecke geben die analysierte Zusammensetzung der Synthese wieder (Tab. 12.17, Anhang)

8.1.2.2 Verwendung von Additiv 2

Bei der Verwendung des Additivs 2 bestehend aus SiO_2 und CaCO_3 konnten keine erfolgreichen Experimente mit dieser Versuchsanordnung (s. Kap. 5.2.1) durchgeführt werden. Durch die zusätzliche Dekarbonatisierungsreaktion von



mit der zusätzlichen Freisetzung von CO_2 zu den sich bildenden Gasphasen aus ZnCl_2 und aus dem hygroskopisch gebundenen Wasser bildet sich ein zu starker Druck und zerstört so beim Erhitzen die Goldröhrchen.

8.1.3 Dynamische Versuche im offenem System

Die Versuche in der Hydrothermalanlage zeigen, dass eine Bildung von Hardystonit aus ZnCl_2 in Verbindung mit einem Additiv wie Wollastonit möglich ist. Im nächsten Schritt wird die Kinetik dieses Prozesses mit dem Additiv Wollastonit in einem offenen System untersucht in Analogie zu den Bedingungen in einer MVA. Zum Vergleich wird danach das Additiv 2, eine Mischung auch Calcit und Quarz verwendet. Dieses Additiv 2 wird dann auch in der Versuchsanordnung 2 verwendet. Der Grund dafür wird im weiteren erläutert.

8.1.3.1 Versuchsanordnung 1 mit Additive 1 bzw. 2

Die im Kap 5.2.2.1 beschriebene Experimente liefern folgende Ergebnisse:

Additiv 1:

Insgesamt wurden 7 Proben untersucht, die sich jeweils 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 12 h und 24 h im Ofen befanden. Ein großer Teil des Additivs reagiert trotz dem Überschuss an ZnCl_2 nicht mit dem synthetischen Rauchgas ZnCl_2 . Dies ist auch bei den Proben zu beobachten, die sich länger im Ofen befanden. Nach 15 Min. bilden sich einerseits Phasen, die eine Zusammensetzung nahe am Hardystonit besitzen, andererseits kommen häufig rundliche Anhäufungen einer Cl-reichen Ca-Phase vor. In Abb. 8.3 ist die Elementverteilung mit den entsprechenden Flächenanteilen dargestellt und zeigt die Anteile von Hardystonit in Rot. Dieser bildet sich meist am Rand der Wollastonite (Blau dargestellt). Die Cl-reichen Ca-Phasen bilden sich auf Kosten des Wollastonit, der vom Rand her aufgelöst wird.

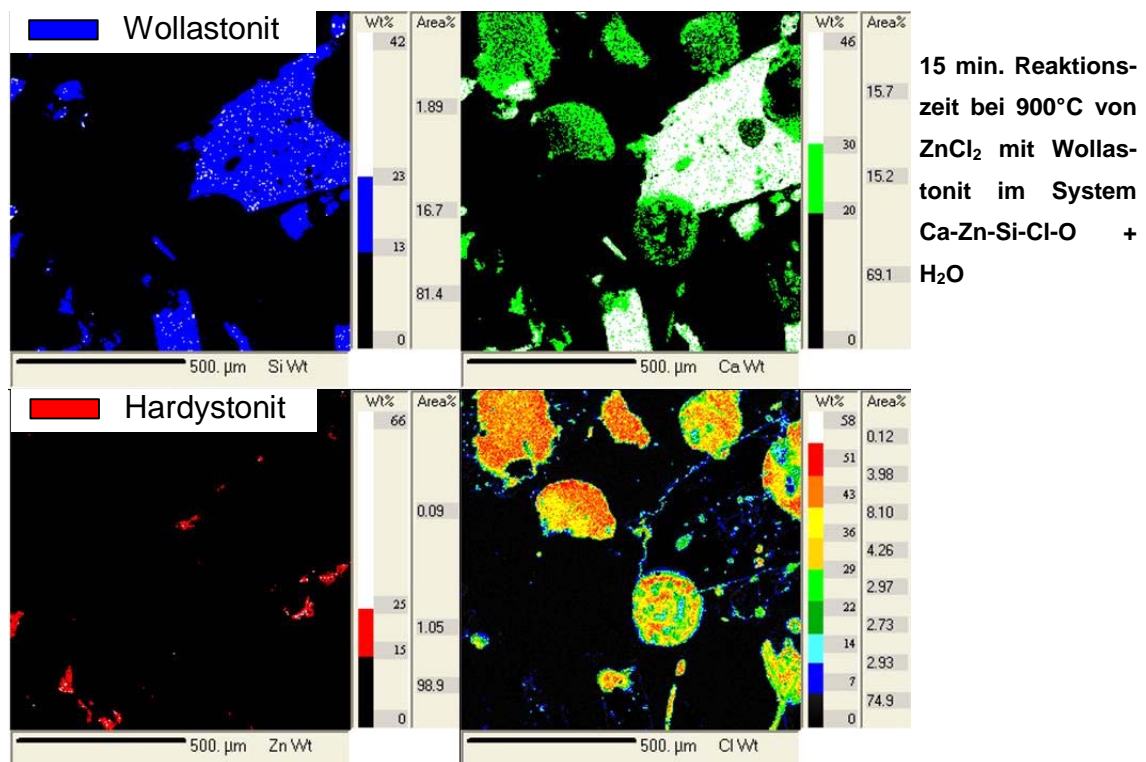


Abb. 8.3: Quantitative Elementverteilungsbilder von Si, Ca, Zn und Cl. Bildung von Hardystonit ist zu beobachten. Chlor ist in diesem System an Ca gebunden.

In den folgenden Darstellungen (Abb. 8.4 bis Abb. 8.6) sind die Analysen des Reaktionsprodukts im System $\text{Ca-Zn-Si-Cl}_2\text{-O}_2 (+\text{H}_2\text{O})$ aus Gründen besserer Übersichtlichkeit in Form von pseudoternären Phasendiagramme dargestellt. Der Sauerstoffgehalt und Wassergehalt der einzelnen Phasen wird dabei nicht weiter berücksichtigt. Die offenen Rechtecke stellen in allen weiteren pseudoternären Phasendiagrammen die Phasen dar, in denen neben den drei Elementen des Phasendiagramms noch ein weiteres viertes Element neben Sauerstoff vorhanden ist, welches bei der Darstellung aber nicht berücksichtigt wird. Die gefüllten Rechtecke stellen Phasen dar, die nur die drei Elemente des pseudoternären Diagramms neben Sauerstoff beinhalten. Werte < 3 Gew.-% werden gleich Null gesetzt. Aufgrund der Feinkörnigkeit der Produkte liegen Mischanalysen vor.

In dem System $\text{Si-Ca-Zn} (\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O})$ (Abb. 8.4) erkennt man, dass mit zunehmender Zeit die Phasen, die alle vier Elemente enthalten abnehmen. Neben den Wollastoniten, die nicht reagieren, bilden sich schon nach 15 Minuten Phasen, die recht eng um die Zusammensetzung von Hardystonit streuen. Mit zunehmender Zeit bilden sich Phasen, mit einer Zusammensetzung, die auf einer Verbindungslinie zwischen Hardystonit und Wollastonit (liegt auf der binären Achse Si – Ca bei 0,6) liegen. Diese Linie lässt sich über den Punkt von Hardystonit noch etwas in Richtung Zn weiter ziehen. Dieser Trend ist nach 30 Minuten schon zu beobachten und die Zusammensetzungen verändern sich mit fortschreitender Zeit nicht mehr.

In System Si-Ca-Cl (+Zn +O₂ +H₂O) (Abb. 8.5) ist eine anfängliche Streuung der Zusammensetzungen ebenso zu beobachten, die mit der Zeit abnimmt. Am Anfang findet man eine Anhäufung von Cl-reichen Ca-Phasen, die aber nach 2 Stunden stark zurückgegangen ist. Gleichzeitig konzentrieren sich Phasen mit den Elementen Ca, Zn und Cl um einen Punkt mit den Werten: Si: 0,23, Ca: 0,65, Cl: 0,12. Dies entspricht der normierten pseudoternären Zusammensetzung der Phase Rustumit.

Rustumit ist ein in der Natur vorkommendes monoklines (2/m) Mineral mit der chemischen Formel: $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$. Dabei werden neben Si und Ca auch etwa 7,5 Gew.-% Cl in das Mineral eingebaut. Des Weiteren sind etwa 1,9 Gew.-% H₂O in der Phase vorhanden. Es bildet sich in Kalksteinen bei regional metamorphen Prozessen bei denen neben Cl auch ein hoher Anteil H₂O als Dampfphase vorliegt (Agrell, 1965).

In dem System Ca-Zn-Cl (+Si +O₂ +H₂O) (Abb. 8.6) ist zu erkennen, dass die schon erwähnten Cl-reichen Ca-Phasen auch einen Anteil von < 10 Gew.-% Zn einbauen. Diese Phasen verschwinden aber mit anhaltender Versuchsdauer.

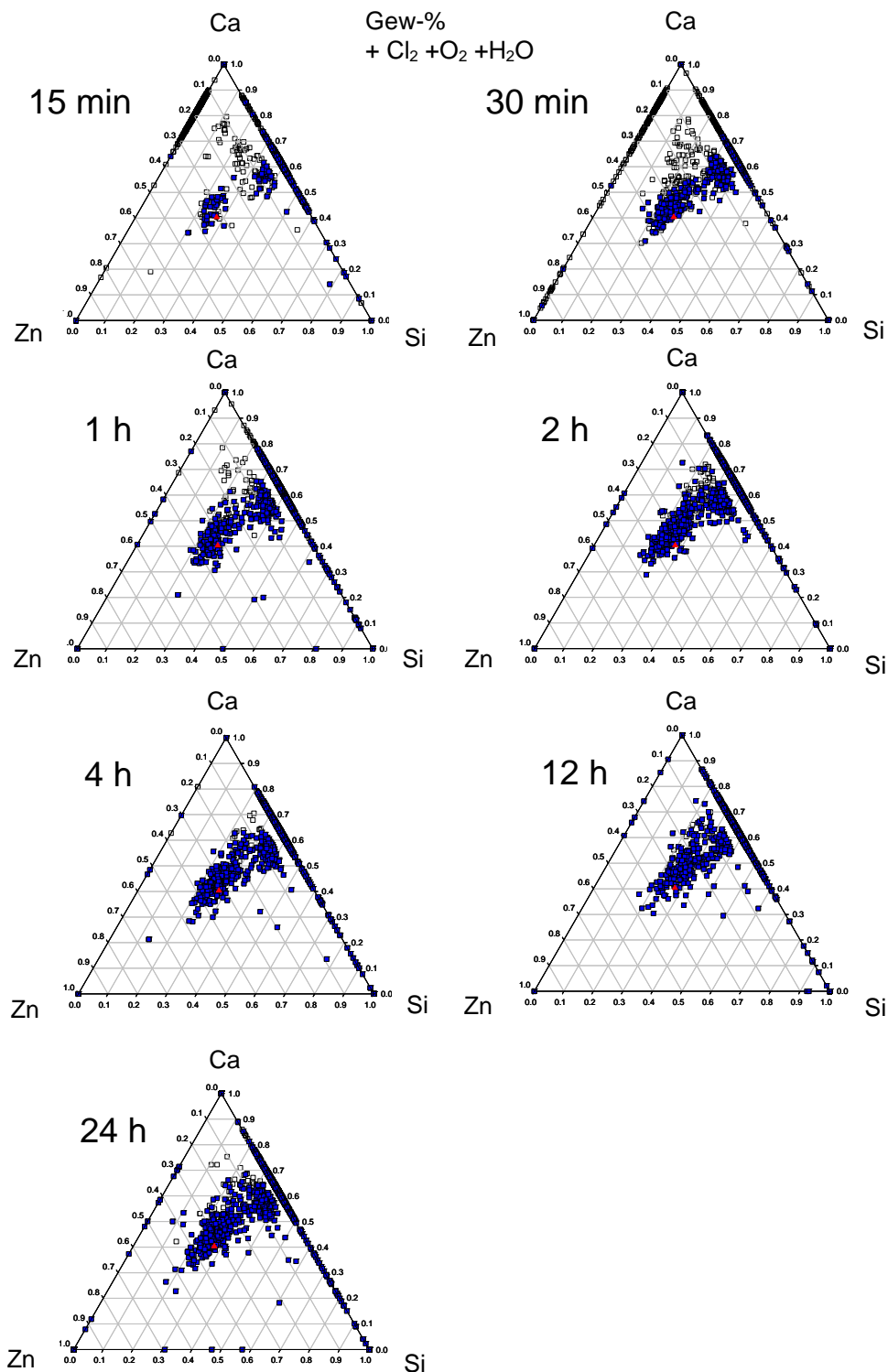


Abb. 8.4: Analysen der Reaktionsprodukte im pseudoternären Phasendiagramm Ca-Zn-Si des Systems Ca-Zn-Si-Cl-O + H₂O nach unterschiedlicher Versuchsdauer. Rotes Dreieck entspricht der Zusammensetzung von Hardystonit. Für nähere Erläuterungen siehe Text.

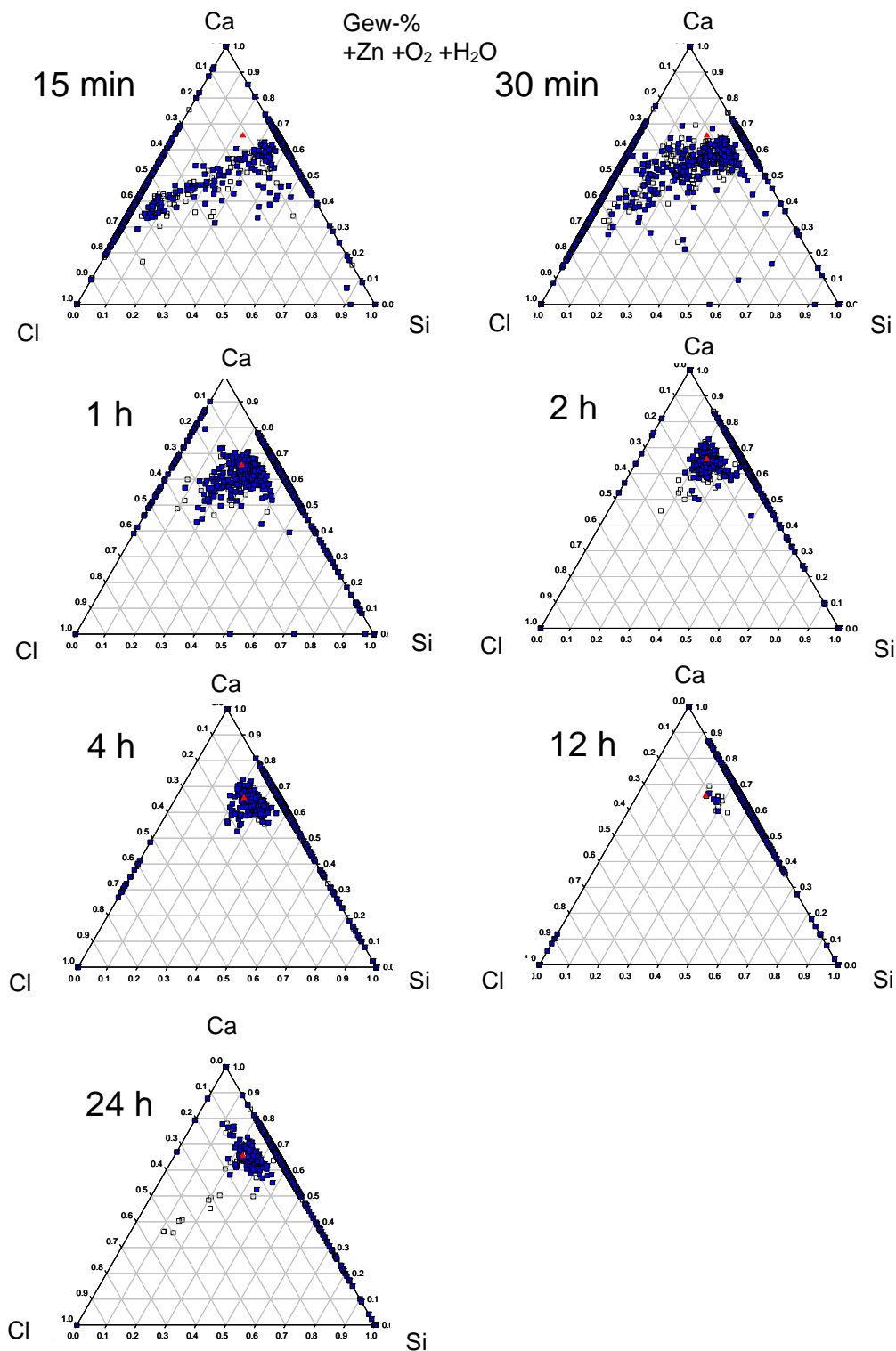


Abb. 8.5: Analysen der Reaktionsprodukte im pseudoternären Phasendiagramm Ca-Cl-Si des Systems Ca-Zn-Si-Cl-O +H₂O nach unterschiedlicher Versuchsdauer. Rotes Dreieck entspricht der Zusammensetzung von Rustumit. Für nähere Erläuterungen siehe Text.

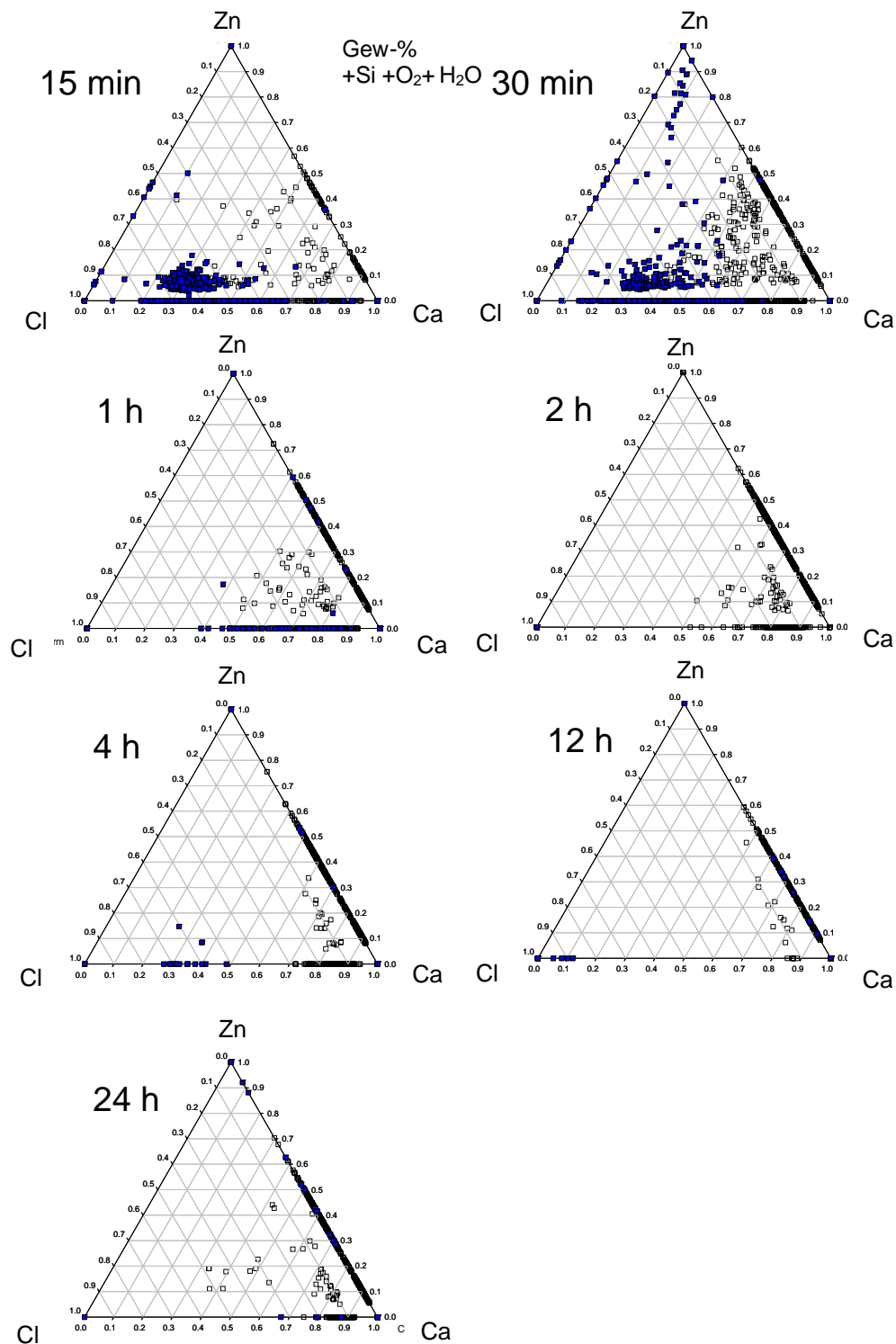


Abb. 8.6: Analysen der Reaktionsprodukte im pseudoternären Phasendiagramm Zn-Cl-Ca des Systems Ca-Zn-Si-Cl-O + H₂O nach unterschiedlicher Versuchsdauer. Für nähere Erläuterungen siehe Text.

In den Elementverteilungsbildern (Abb. 8.7) nach 24h Reaktionszeit, erkennt man, dass der absolute Cl-Gehalt viel geringer ist, als nach 15min Reaktionszeit (Abb. 8.3). Bei der Zn-Verteilung fällt auf, dass es einen Bereich gibt (weiß dargestellt), der einen sehr hohen Gehalt an Zn aufweist. Dort liegt Zn in metallischer Form vor. Dies ist nur bei der Probe, die 24 h im Ofen war, zu beobachten und deutet auf reduzierende Bedingungen in dieser Versuchsphase.

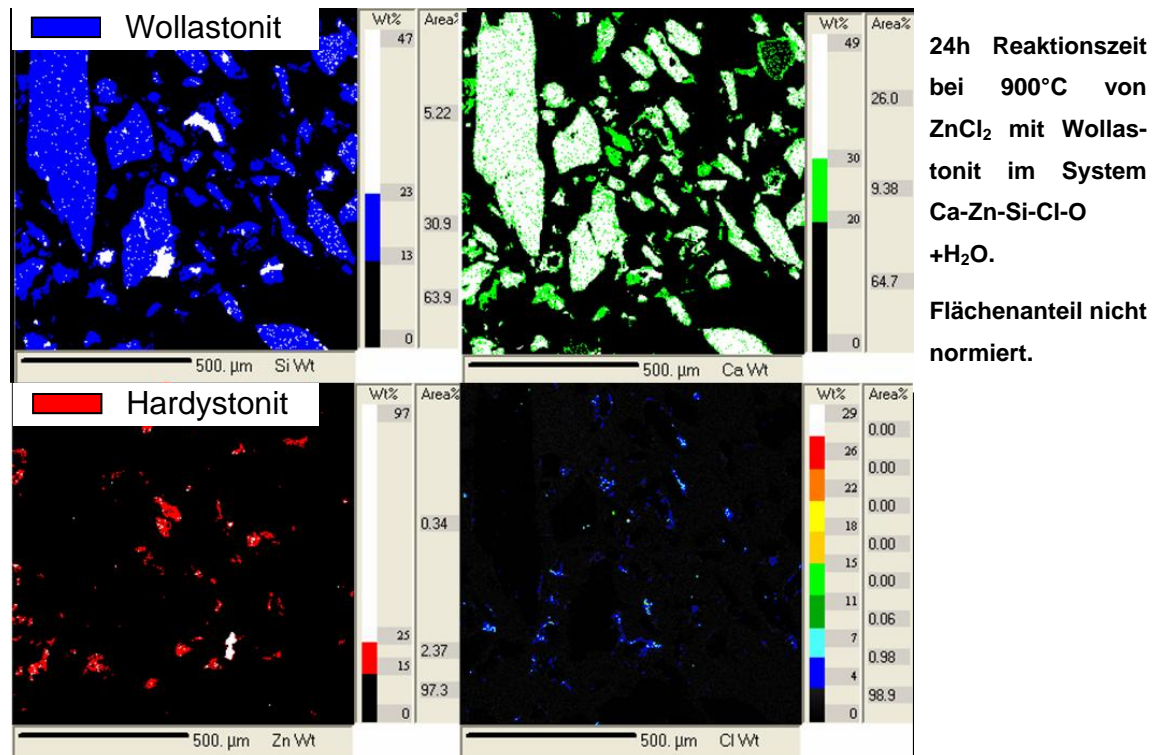


Abb. 8.7: Quantitative Elementverteilungsbilder von Si, Ca, Zn und Cl. Bei der Zn-Verteilung fällt der weiße Bereich auf, der einen sehr hohen Anteil an Zn besitzt. Chlor ist in geringen Mengen in Verbindung mit Ca und Si in dem System vorhanden.

Die absolute Menge an neu gebildeten Phasen mit einer Hardystonit-Zusammensetzung nimmt in den 5 ersten Experimenten von 1,7 Vol.-% nach 15 min bis 7 Vol.-% nach 4 h erst linear, dann parabolisch zu (Abb. 8.8). In den Experimenten nach 12 h und 24 h sind wieder geringere Anteile mit 2,8 und 4,4 Vol.-% an diesen Phasen vorhanden. In dieser Auswertung sind nur Phasen berücksichtigt, die zwischen 15 und 25 Gew.-% Zn enthalten und somit maximal um 5 Gew.-% von der idealen Zusammensetzung eines Hardystonit streuen.

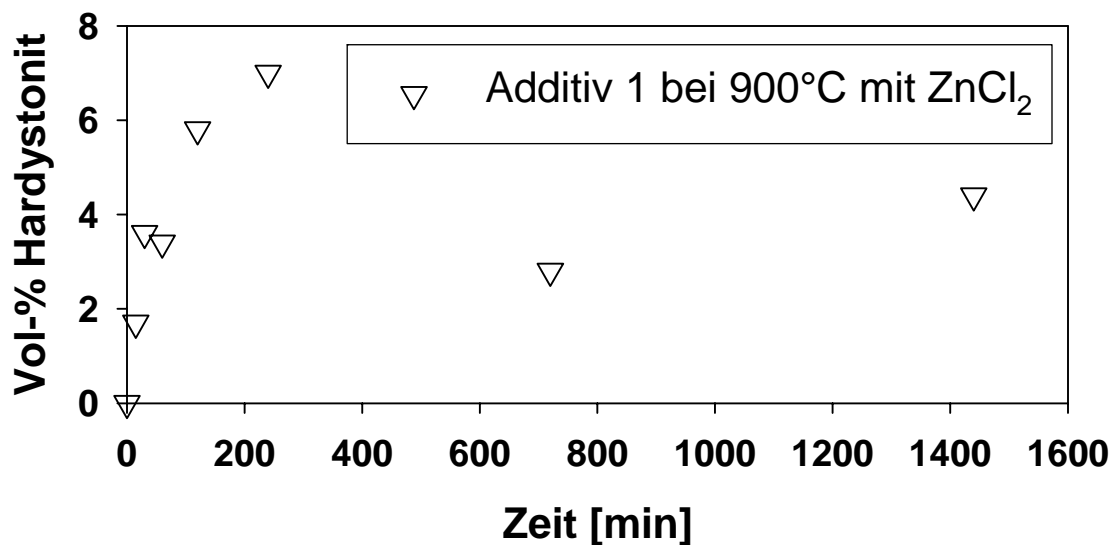


Abb. 8.8: Volumenanteil von sich neu gebildeten Hardystonit in der Versuchsreihe von Additiv 1 (Wollastonit) mit ZnCl_2 . Am Anfang ist ein linearer Trend vorhanden, der dann in einen parabolischen Kurvenverlauf übergeht. Bei den zwei langen Experimenten ist wieder eine Abnahme zu beobachten.

Additiv 2:

In Kap. 5.2.2.1 sind die Versuchsparameter zusammengefasst. Die Ergebnisse mit dem Additiv 2, das aus einer Mischung von Calcit und Quarz besteht, sind sehr ähnlich zu den Experimenten mit dem Additiv 1. Die Elementverteilungsbilder der Probe nach 15 min und 24 h (Abb. 8.9 und) und auch die Darstellung der Analysen der Phasen in pseudoternären Diagrammen (Anhang Abb. 12.1 bis Abb. 12.3) zeigt den gleichen Trend bei der Phasenbildung und deren weiteren Entwicklung mit fortschreitender Zeit. Die Bildung von Hardystonit ist in allen Proben zu beobachten. Ebenso bilden sich am Anfang Cl-reichen Ca-Phasen mit einem gewissen Anteil an Zn in dem Experiment, das nur 15 min dauert. In dem 24 stündigen Experiment findet man wieder einen kleinen Bereich, in dem sich metallisches Zn gebildet hat. Eine deutliche Anhäufung von Analysen fällt im System Si-Ca-Cl in den gleichen Bereich wie bei Additiv 1. Bei Additiv 2, dass feinkörniger ist als Additiv 1, bleibt ein gewisser Anteil an unreaktierten Quarz zurück. Ansonsten reagiert der Quarz mit dem Calcit zu Wollastonit, wobei sich die weiteren Phasen wie Hardystonit bilden können.

Die sich neu bildende Menge an Hardystonit zeigt nicht diesen linearen und dann parabolischen Trend in den ersten 4 h wie er bei Additiv 1 zu finden ist. Der maximale Vol.-Anteil von Hardystonit wird erst nach 12 h erreicht und liegt mit 5 Vol.-% unter der erreichten Menge bei Additiv 1 (Abb. 8.11).

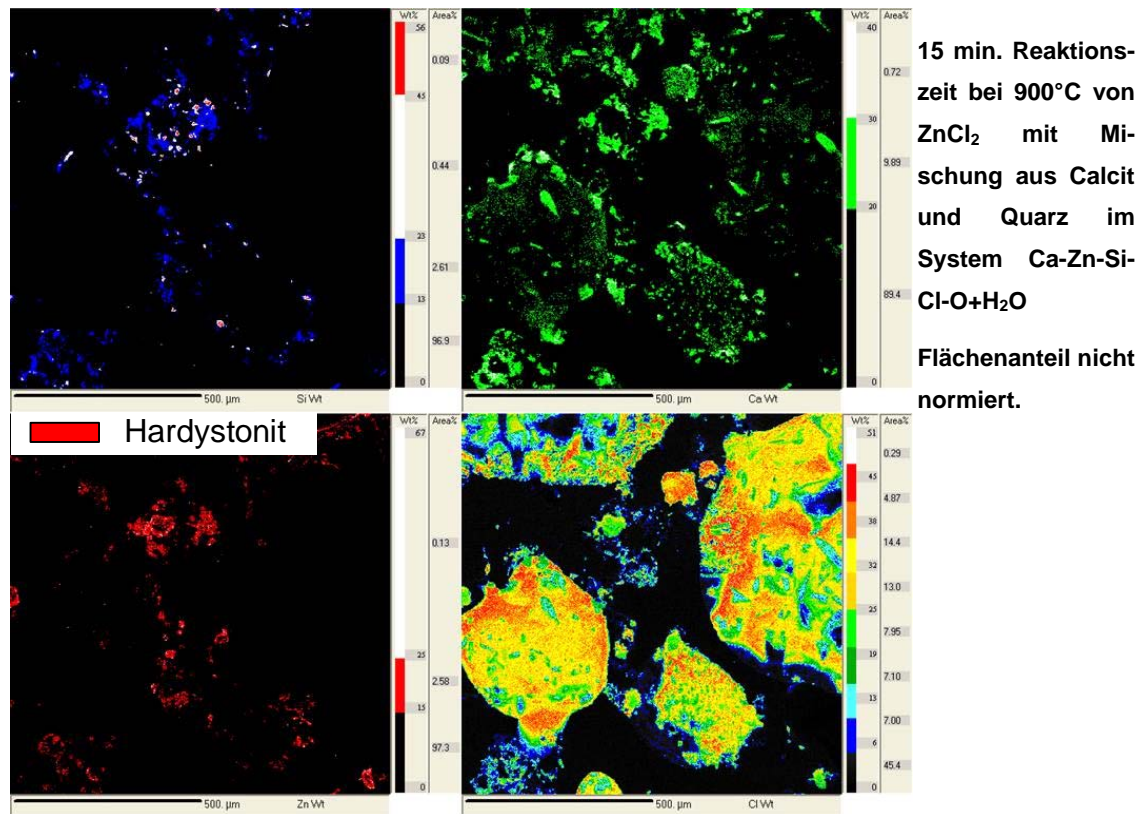


Abb. 8.9: Quantitative Elementverteilungsbilder von Si, Ca, Zn und Cl. Große Mengen an Chlor sind nach 15 min. in diesem System an Ca gebunden.

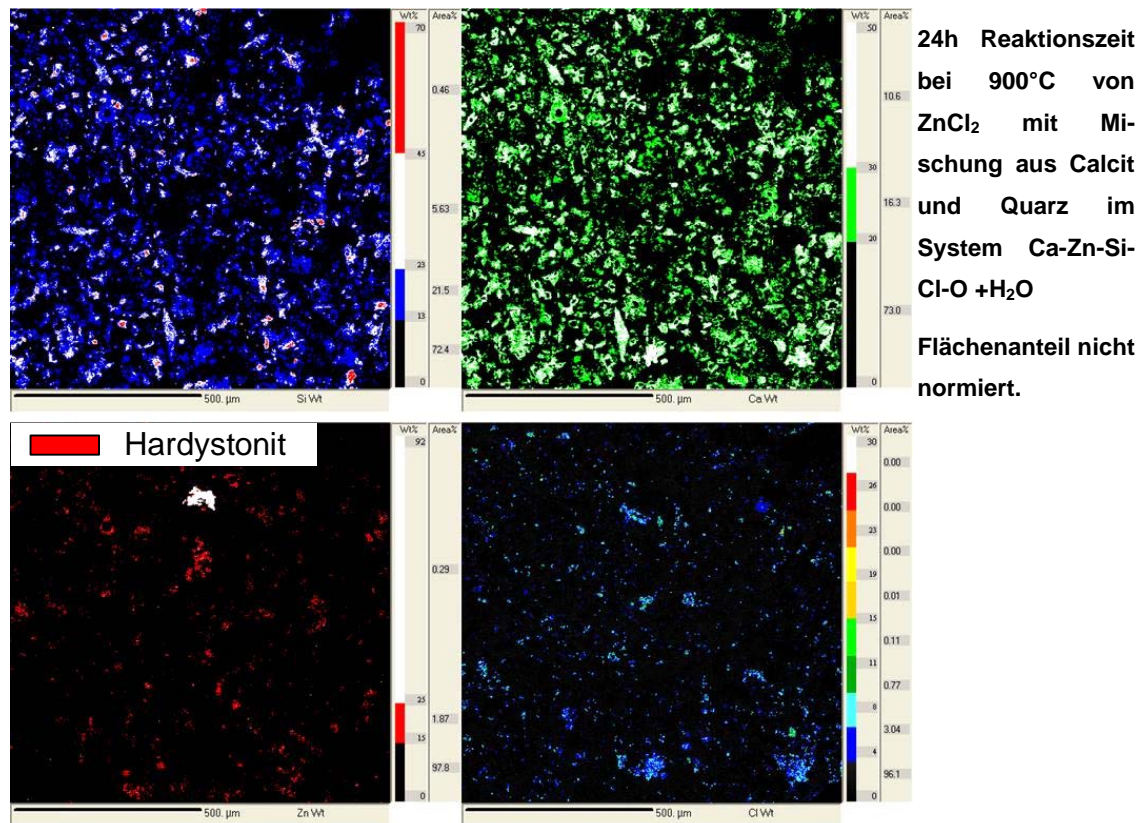


Abb. 8.10: Quantitative Elementverteilungsbilder von Si, Ca, Zn und Cl. Ähnlich zu Abb. 8.7 ist bei der Zn-Verteilung neben der Hardystonitphase ein Zn-reicher Bereich weiß dargestellt. Das Chlor ist in Mengen von meist < 8% Gew.-% über die Probe in Verbindung mit Ca und Si verteilt.

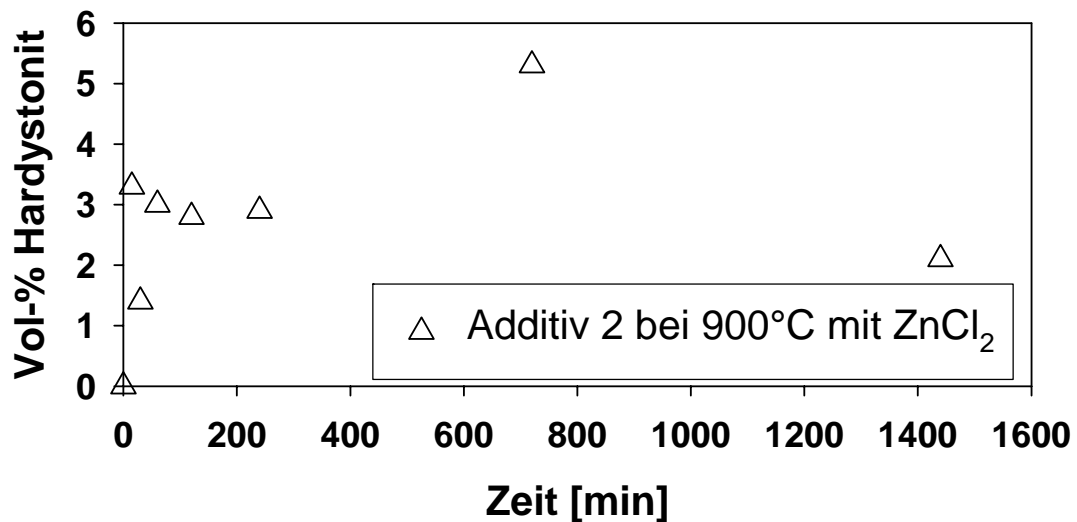


Abb. 8.11: Volumenanteil von sich neu gebildeten Hardystonit in der Versuchsreihe von Additiv 2 (Calcit und Quarz) mit ZnCl_2 . Im Gegensatz zum Additiv 1 (Abb. 8.8) ist kein deutlicher Trend bei dem Volumenanteil zu erkennen. Das Maximum liegt bei 12 h.

8.1.3.2 Optimierte Versuchsanordnung 2 mit Additiv 2

Um den Bedingungen in der Verbrennungsanlage näher zu kommen, liegt nun nicht wie in Versuchsanordnung 1 ein festes Gemisch von Additiv und ZnCl_2 vor, wobei das ZnCl_2 beim Aufheizen erst über die Schmelzphase in die Gasphase übergeht und somit schon als Schmelze mit dem Additiv reagieren kann. Um diese mögliche Reaktion Schmelze - Additiv auszuschließen, kommt das ZnCl_2 bei der Versuchsanordnung 2 erst als Gasphase mit dem Additiv in Kontakt (s. Kap. 5.2.2.2). Diese Versuche werden mit Additiv 2 (Calcit-Quarz-Gemisch) durchgeführt, wobei auf die Gründe in der Diskussion eingegangen wird.

Additiv 2:

Versuche bei 900°C

Die Versuchsparemeter sind in (s. Kap. 5.2.2.2) dargestellt. Es wurden 9 Experimente, die zwischen 5 min und 64 h dauerten, mit den gleichen Ausgangsparemetern ausgewertet. Das System $\text{Ca-Zn-Si-Cl-O} + \text{H}_2\text{O}$ liegt wieder vor. Bei dem Experiment, dass 5 Minuten bei 900°C gehalten wurde, sind röntgenographisch neben CaCO_3 , SiO_2 auch ZnO gefunden worden (Abb. 8.13). Die Elementverteilungsbilder (Abb. 8.12) zeigen daneben noch, dass auch geringe Mengen den Zn-Gehalt besitzen, der der Zusammensetzung von Hardystonit nahe kommt. Die quantitative Auswertung im pseudoternären Phasendiagramm Si-Ca-Zn zeigt aber, dass nur wenig Phasen aus diesen 3 Elementen bestehen. Häufig ist auch Cl mit eingebaut und die Zusammensetzung streut recht stark (Anhang Abb. 12.4 bis Abb. 12.6). Ähnlich zu den Experimenten mit Versuchsanordnung 1 sind nach dieser kurzen Zeit auch Phasen mit den Elementen Zn, Ca und Cl (+ O_2) vorhanden. Im Gegensatz zu den davor gezeigten Experimenten ist aber ein geringerer Anteil an Cl vorhanden. Mit zunehmender Versuchsdauer verschwinden die reinen Zn-Ca-Cl (+ O_2) Phasen. Die weitere Entwicklung im System $\text{Ca-Zn-Si-Cl-O} + \text{H}_2\text{O}$ ist identisch zu den Experimenten aus Versuchsanordnung 1. Es bilden sich Hardystonite, die mittels Röntgendiffraktometrie identifiziert werden können (Abb. 8.13). Gleichzeitig bilden sich im System $\text{Si-Ca-Cl} (+ \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O})$ Phasen in denen um 5 Gew.-% Cl gebunden wird und ähnlich streuen wie bei Versuchsanordnung 1. Dabei handelt es sich vermutlich wieder um Rustumit. Dieser ist aber röntgenographisch nicht nachweisbar. Ein Grund dafür ist, dass CSH-Phasen, zu dem auch Rustumit zählt, ein geringes Röntgenrückstreuvermögen haben und selbst hohe Anteile an CSH-Phasen nicht röntgenographisch detektierbar sind (Fehr, 1992).

Der sich neu gebildete Volumenanteil von Hardystonit liegt in den ersten 30 min jeweils bei knapp über 2 Vol.-%. Nach 1 h ist der maximale Wert bei etwa 12 Vol.-% erreicht und danach schwankt dieser Wert um mehrere Vol.-% (Abb. 8.14).

Der Volumenanteil von Phasen, die mehr als 5 Gew.-% Cl binden können, liegt am Anfang der Versuchsreihe bei über 50 Vol.-%, fällt aber logarithmisch sehr stark auf unter 1 Vol.-%. Der maximale Wert an gebundenen Cl liegt bei 28 Gew.-% und wird nach 15 min gemessen. Der Volumenanteil von Phasen, die zwischen 3 und 5 Gew.-% Cl

gebunden haben, nimmt in den 64 h Stunden von 24 Vol.-% nach 5 min auf 13 Vol.-% ab (Abb. 8.15).

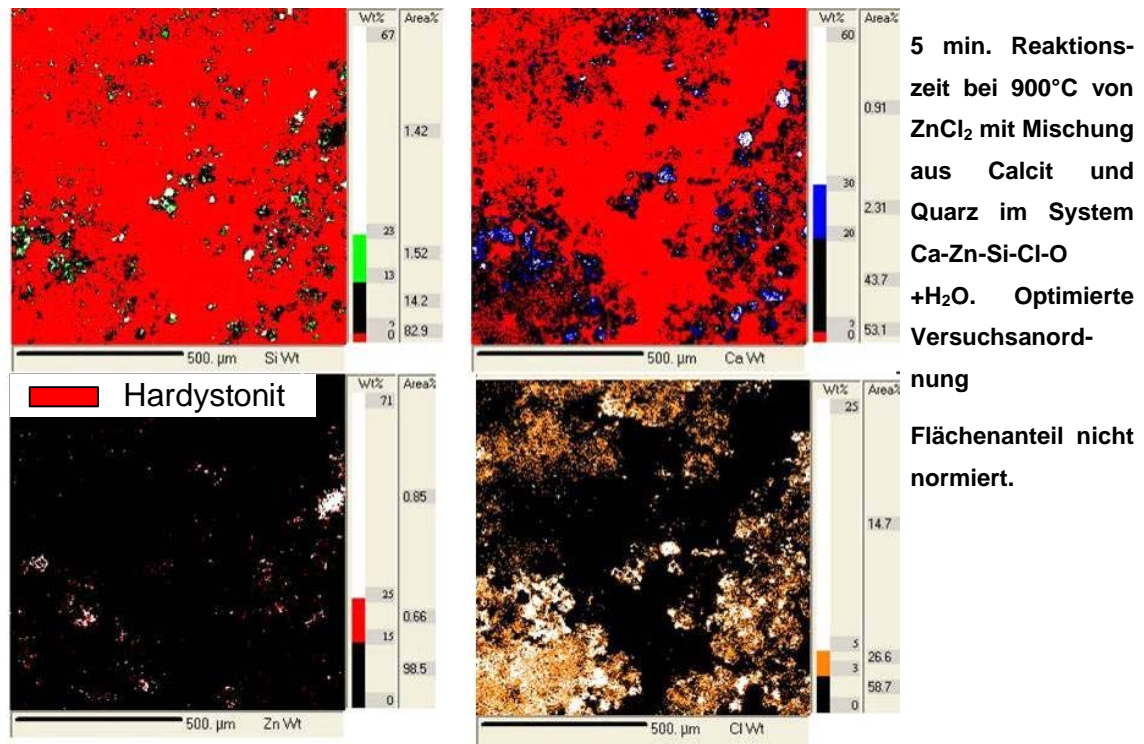


Abb. 8.12: Quantitative Elementverteilungsbilder von Si, Ca, Zn.

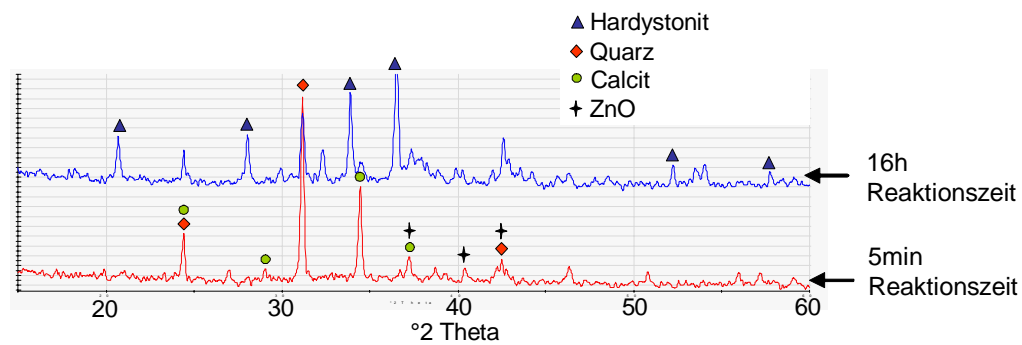


Abb. 8.13: Pulverdiffraktogramme ($\text{Co K}\alpha$ -Strahlung) der Syntheseprodukte. Nach 16 h ist deutlich Hardystonit zu erkennen. Nach 5 min ist neben dem Additiv Calcit und Quarz auch ZnO vorhanden.

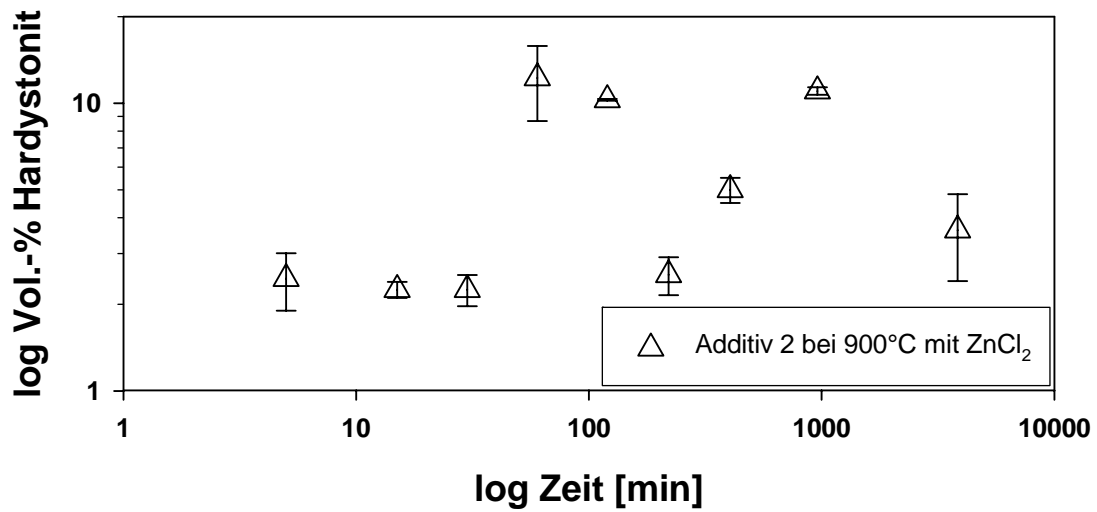


Abb. 8.14: Neugebildeter Anteil von Hardystonit bei Versuchsaufbau 2 mit Additiv 2 mit ZnCl_2 bei 900°C . Die Darstellung Zeit gegen Volumenanteil ist logarithmisch. Der Fehlerbalken ergibt sich daraus, dass jeweils 2 Elementverteilungsbilder pro Zeitpunkt gemessen und ausgewertet wurden.

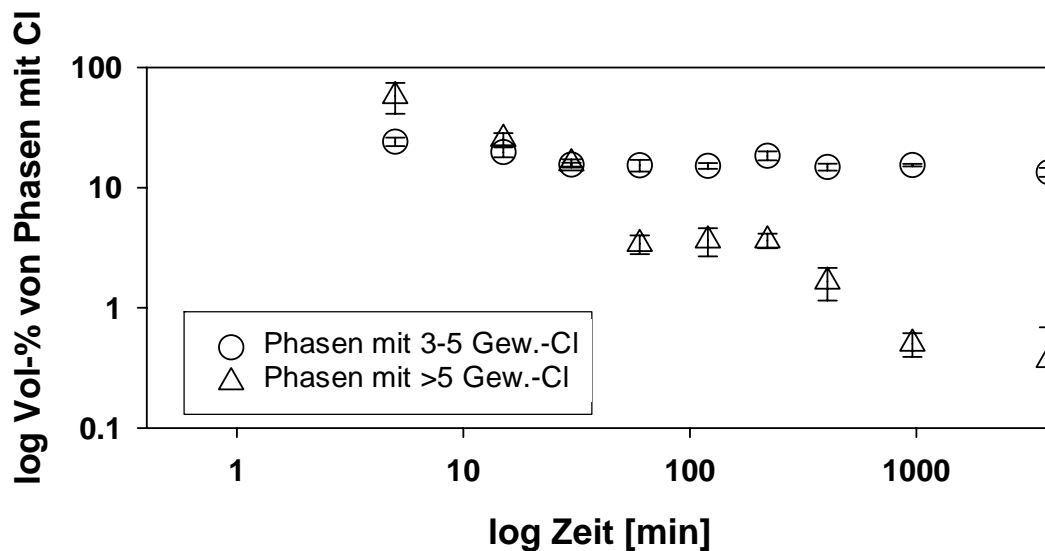


Abb. 8.15: Volumenanteil von neu gebildeten Phasen bei Versuchsaufbau 2 mit Additiv 2 mit ZnCl_2 bei 900°C . Die Darstellung Zeit gegen Volumenanteil ist logarithmisch. Der Fehlerbalken ergibt sich daraus, dass jeweils 2 Elementverteilungsbilder pro Zeitpunkt gemessen und ausgewertet wurden. Dargestellt sind jeweils Phasen mit 3-5 Gew.-% Cl-Anteil und Phasen mit mehr als 5 Gew.-% Cl-Anteil.

Versuch zwischen 740°C und 980°C:

Pulverdiffraktogramme (Abb. 8.16) der Syntheseprodukte, die bei Versuchsanordnung 2 aus dem Additiv 2 und der Gasphase ZnCl_2 sich nach 15 h gebildet haben, zeigen, dass es in dem gesamten untersuchten Temperaturintervall zwischen 740°C bis 980°C zur Bildung von Hardystonit kommt. Als weitere eindeutige Phase kann man daneben Quarz identifizieren. Bei den Versuchen, die nur wenige Minuten dauerten, kann Hardystonit röntgenographisch nicht eindeutig identifiziert werden.

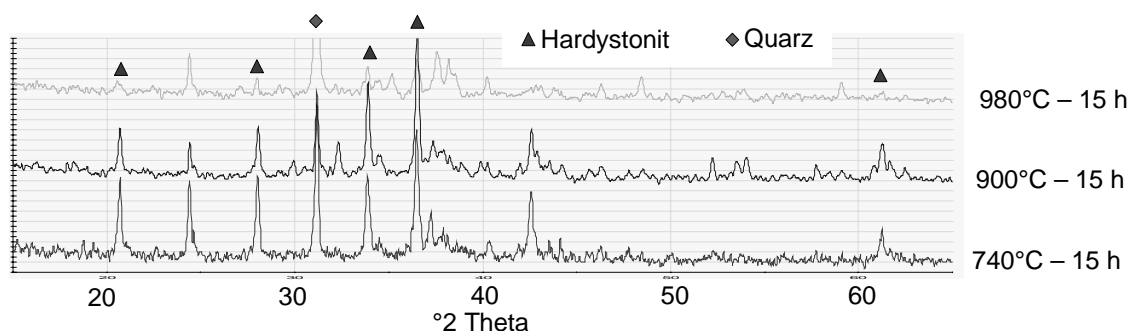


Abb. 8.16: Pulverdiffraktogramme (Co $K\alpha$ -Strahlung) der Syntheseprodukte nach 15 h bei Temperaturen zwischen 740°C bis 980°C. Neben der Additivphase Quarz kann man bei allen drei Temperaturen neu gebildeten Hardystonit nachweisen.

8.2 Fixierung von Chlor und Schwefel in Speichermineralien

Um das durch Chlor verursachte Korrosionspotential in Verbrennungsanlagen zu reduzieren, wäre die Bindung des Chlors in stabile Phasen erstrebenswert, bevor das Chlor mit den metallischen Komponenten in eine korrosive Wechselwirkung tritt. In der Natur gibt es eine Reihe von Mineralen, die eine mikroporöse Gitterstruktur aufweisen, in denen Anionen wie Chlor oder Schwefel eingebaut werden (Depmeier, 2005). Diese Minerale werden in die Cancrinit-Sodalith-Reihe eingruppiert (Bonaccorsi & Orlandi, 2003) mit hexagonalen bzw. kubischen Gitterstrukturen.

8.2.1 Cancrinit-Sodalith-Gruppe

Als primäre Minerale kommen sie in Nephelin-Syeniten vor. Sie kristallisieren als hydrothermale Produkte in Gegenwart von Fluiden, die S- oder Cl-Anionen enthalten (Deer *et al.*, 1998; Bonaccorsi & Merlino, 2005). Da dies ähnliche Bedingungen sind, wie sie in Verbrennungsanlagen vorherrschen, besteht die Möglichkeit durch Zugabe von geeigneten Additiven die Bildung dieser Minerale im Rauchgas zu erzielen. Die benötigten Cl- und S-Ionen stammen aus dem Rauchgas und somit können diese Ionen dem korrosiven System Rauchgas-Metall entzogen werden. Die Minerale der Cancrinit-Sodalith-Gruppe sind Feldspatoide, deren Struktur bei Bonaccorsi & Orlandi (2003) detailliert beschrieben wird. Sie sind charakterisiert durch 6-er Ringe von Tetraedern,

die alternierend von Si^{4+} und Al^{3+} besetzt sind. Jeder dieser Ringe ist über Tetraederecken mit drei Ringen aus einer vorausgehenden Ebene verknüpft. Daraus entsteht ein dreidimensionales Gerüstsilikat, in denen mikroporöse Hohlräume und durchgehende Kanäle vorhanden sind, in denen Kationen von Alkalien und Erdalkalien, oder auch Anionen wie SO_4^{2-} , Cl oder $(\text{OH})^-$ eingebaut werden, aber auch Wasser (Abb. 8.17) und führt zu komplizierten chemischen Zusammensetzungen.

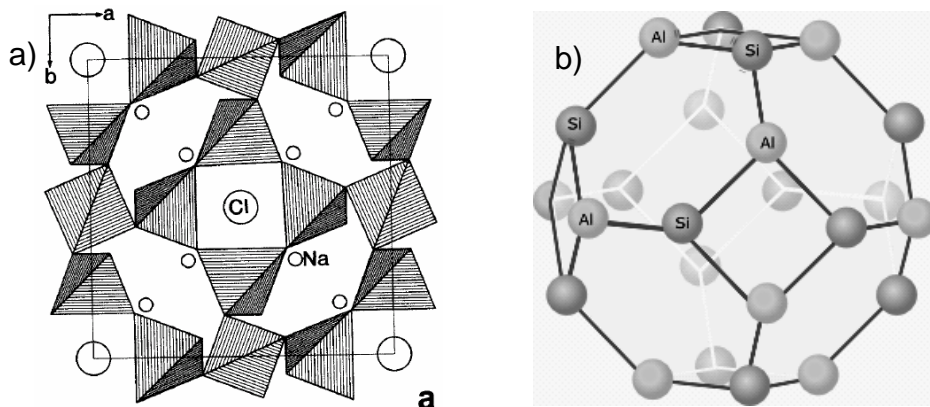


Abb. 8.17: a) Projektion der Einheitszelle der Sodalith-Struktur senkrecht zu [001]. Zwischen den Sechser-Ringen, die alternierend aus Si- und Al-Tetraedern bestehen, finden sich Hohlräume, in denen sich Cl-Ionen befinden, die tetragonal mit Na-Ionen koordiniert sind. b) Käfig-ähnliche kubisch-oktaedrische Einheiten bilden sich (nach Antao & Hassan (2002))

Der Darstellung der dicht gepacktesten Struktur folgend, wird die Position der Ringe in der ersten Schicht A und die der angrenzenden Schicht B und C genannt. Die Minerale aus dieser Gruppe bestehen aus einer Stapelung der Schichten A, B und C. Entsprechend der Stappelfolge können drei Untergruppen unterschieden werden. Die zwei einfachen Stappelfolgen bestehen aus AB-Abfolgen und ABC-Abfolgen und werden Cancrinit-Guppe bzw. Sodalith-Gruppe genannt. Die dritte Untergruppe zeigt komplexere Stappelfolgen der drei Schichten und wird nach Leoni *et al.* (1979) den Cancrinit- ähnlichen Mineralen bzw. auch häufig zu den Cancriniten zugeordnet.

In den natürlichen Cancriniten werden die Carbonat-Gruppen teilweise durch SO_4 -Ionen ersetzt. Aber auch Cl oder OH-Ionen können in die Käfigstrukturen eingebaut werden.

Durch die gewählte Schreibweise der Mineralformeln, wie am Sodalith $(\text{Na}_8\text{Cl}_2)(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})$ verdeutlicht, soll hervorgehoben werden, dass der zweite Teil $(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})$ das Gerüst des Minerals bildet. Die Elemente des ersten Teils (Na_8Cl_2) werden hingegen als „guests“ bezeichnet, da sie die Poren des Gerüsts besetzen (Depmeier, 2005). Tab. 8.1 zeigt die typischen Vertreter der einzelnen Untergruppen.

Tab. 8.1: Minerale der Cancrinit-Sodalith-Gruppe. Die chemische Formel gibt die ideale Zusammensetzung an. Die im Weiteren näher untersuchten Minerale sind Cancrinit, Vishnevit, Sodalith und Afghanit. Tabelle aus Bonaccosi & Orlandi (2003).

Sequence AB... (Cancrinite group)	Space group	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Chemical formula
cancrinite	$P6_3$	12.615	5.127	$[(Ca,Na)_6(CO_3)_{1-1.7}][Na_2(H_2O)_2](Si_6Al_6O_{24})$
vishnevit	$P6_3$	12.685	5.179	$[(Na_6(SO_4))[Na_2(H_2O)_2](Si_6Al_6O_{24})$
hydroxycancrinite	$P3$	12.740	5.182	$[Na_6(OH)_2][Na_2(H_2O)_2](Si_6Al_6O_{24})$
cancrinitite	$P6_3mc$	12.575	5.105	$Na_7Al_5Si_7O_{24}(CO_3) \cdot 3H_2O$
pitiglianoite	$P6_3$	22.121	5.221	$[(Na_4K_2)(SO_4)][Na_2(H_2O)_2](Si_6Al_6O_{24})$
davyne	$P6_3/m$ or $P6_3$	12.705	5.368	$[(Na,K)_6(SO_4)_{0.5-1}Cl_{1-0}](Ca_2Cl_2)(Si_6Al_6O_{24})$
microsommit	$P6_3$	22.142	5.345	$[Na_4K_2(SO_4)](Ca_2Cl_2)(Si_6Al_6O_{24})$
quadridavyne	$P6_3/m$	25.771	5.371	$[(Na,K)_6Cl_2](Ca_2Cl_2)(Si_6Al_6O_{24})$
tiptopite	$P6_3$	11.655	4.692	$[(Li_{2.9}Na_{1.7}Ca_{0.7})(OH)_2(H_2O)_{1.3}](K_2)(Be_6P_6O_{24})$
Sequence ABC... (Sodalite group)	Space group	<i>a</i> (Å)		Chemical formula
sodalite	$\bar{P}4_3n$	8.882		$(Na_8Cl_2)(Si_6Al_6O_{24})$
halüyne	$\bar{P}4_3n$	9.082		$[Na_6Ca_2(SO_4)_2](Si_6Al_6O_{24})$
nosean	$\bar{P}4_3n$ ($P2_3$)	9.090		$[Na_8(SO_4)(H_2O)](Si_6Al_6O_{24})$
lazarite	$\bar{P}4_3n$	9.074		$\{(Na,Ca)_8[(SO_4)_2S,Cl,(OH)]_2\}(Si_6Al_6O_{24})$
helvite	$\bar{P}4_3n$	8.291		$(Mn_8S_2)(Be_6Si_6O_{24})$
genthelvite	$\bar{P}4_3n$	8.120		$(Zn_8S_2)(Be_6Si_6O_{24})$
danalite	$\bar{P}4_3n$	8.213		$(Fe_8S_2)(Be_6Si_6O_{24})$
bicchulite	$\bar{I}4_3m$	8.829		$[Ca_8(OH)_8](Al_8Si_4O_{24})$
tugtupite	$\bar{I}4$	8.640	$c = 8.874$	$(Na_8Cl_2)(Al_2Be_2Si_8O_{24})$
tsaregorodsevit	$I222$	8.984	$b = 8.937$ $c = 8.927$	$[N(CH_3)_4]_2(Si_{10}Al_2O_{24})$
Other sequences	Space group	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Chemical formula
bystrite (ABAC...)	$P31c$	12.855	10.700	$[(Na,K)_{14}Ca_2](Si_{12}Al_{12}O_{48})(S^{2-})_3 \cdot 2H_2O$
liottite (ABABAC...)	$\bar{P}6$	12.870	16.096	$[(Na,K)_{16}Ca_8](Si_{18}Al_{18}O_{72})(SO_4)_5Cl_4$
afghanite (ABABACAC...)	$P31c$	12.801	21.412	$[(Na,K)_{22}Ca_{10}](Si_{24}Al_{24}O_{96})(SO_4)_6Cl_6$
franzinite (ABCABACABC...)	$P321$	12.904	26.514	$[(Na,K)_{30}Ca_{10}](Si_{30}Al_{30}O_{120})(SO_4)_{10} \cdot 2H_2O$
toukrite (unknown sequence)	$P6_222$	12.843	32.239	$[(Na,K)_{30}Ca_{18}](Si_{36}Al_{36}O_{144})(SO_4)_{12}Cl_6 \cdot 6H_2O$
marinellite (ABCBCBACBCBC...)	$P6_2c$ or $P31c$	12.880	31.761	$[(Na,K)_{42}Ca_6](Si_{36}Al_{36}O_{144})(SO_4)_8Cl_2 \cdot 6H_2O$
giuseppettite (ABABABACBACBAC...)	$P6_2c$ or $P31c$	12.858	42.306	$[(Na,K)_{58}Ca_6](Si_{48}Al_{48}O_{192})(SO_4)_{10}Cl_2 \cdot nH_2O$
sacrofanite (unknown sequence)	$P6_3mc$, $P6_2c$, or $P6_3/mmc$	12.865	74.240	$[Na_{33}K_{23}Ca_{33}](Si_{84}Al_{84}O_{336})(SO_4)_{26}Cl_6 \cdot nH_2O$

Untersucht wurde das thermische Verhalten verschiedener natürlicher Phasen aus der Cancrinit-Sodalith-Gruppe bei Temperaturen, die in Verbrennungsanlagen vorherrschen, um die Stabilität zu prüfen und somit deren mögliche Verwendbarkeit als Speichermineral für die korrosiven Element wie Chlor.

8.2.2 Ergebnisse ausgewählter natürlicher Speichermineralien der Cancrinit-Sodalith-Gruppe

Zur Untersuchung standen 6 Sodalithe mit der Varietät Hackmanit, zwei Cancrinite und ein Vishnevit. Sie stammen aus jeweils verschiedenen natürlichen Vorkommen und

wurden von der Mineralogischen Staatssammlung München (MSM) zur Verfügung gestellt. Ebenso stand ein Afghanit zur Verfügung. In Tab. 8.2 sind die Minerale in tabellarischer Form aufgelistet.

Tab. 8.2: Probenliste der untersuchten Minerale.

Mineral	MSM #	Vorkommen
Afghanit	--	Sar-e-Sang, Badakshan, Afghanistan
Cancrinit	29321	Litchfield, Maine, USA
Cancrinit	30034	Miass, Ural, Russland
Hackmanit	28335	Kokcha-Tal, Badakshan, Afghanistan
Sodalith	17556	Buchara, UDSSR
Sodalith	28671	Kunene Komplex, Namibia
Sodalith	16524	Brasilien
Sodalith	16866	Brasilien
Sodalith	10872	Bancroft, Ontario, Kanada
Vishnevit	29904	Vishnevye Berge, Russland

8.2.2.1 Chemische Analyse

Im Anhang Tab. 12.18 sind die quantitativen EMS-Analysen der einzelnen Proben dargestellt.

Sodalith:

Die chemische Zusammensetzung aller Sodalithe ist im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Der Cl-Gehalt liegt bei 7,5 Gew.-% und Na₂O bei 22 Gew.-%. Weitere (Erd-)Alkalien sind nicht eingebaut. Die Proben 28671 und 10872 bestehen nicht aus reinem Sodalith, sondern besitzen auch Feldspäte als Fremdphasen.

Cancrinit:

Die zwei untersuchten Cancrinite kommen auf eine Summe 92 Gew.-%. Somit enthalten diese Proben 8 Gew.-% an H₂O, CO₂ oder OH-Ionen, die mit der EMS nicht analysiert werden können. Die Probe 29321 enthält weder SO₃ noch Cl, wo hingegen die Probe 30034 etwa 1 Gew.-% SO₃, aber auch kein Cl in das Gitter eingebaut hat.

Vishnevit:

Diese Phase hat etwa im Gegensatz zu den vorausgehenden Proben neben CaO und Na₂O auch K₂O (6 Gew.-%) eingebaut. Des Weiteren besitzt die Probe fast 6 Gew.-% SO₃. Da die Summe der Oxide bei etwa 99,4 Gew.-% liegt, ist nur ein geringer Anteil an H₂O eingebaut sein.

Afghanit:

In diesem Mineral ist sowohl Cl als auch SO₃ vorhanden (4,6 Gew.-% bzw. 8,2 Gew.-%). Ebenso ist K₂O, Na₂O und CaO mit jeweils 11,0 Gew.-%, 1,3 Gew.-% und 12,5 Gew.-% vorhanden.

8.2.2.2 Thermodynamisches Verhalten

Das thermodynamische Verhalten der Proben wurde mittels TG-DSC-Messungen bestimmt.

Sodalith:

Alle Proben wurden in Form von kleinen Bruchstücken bis 1450°C erhitzt. Ihre ursprüngliche blaue Farbe haben sie verloren. Die Proben sind auch nicht komplett aufgeschmolzen, sondern nur äußerlich angeschmolzen und sie haben ihre äußere Form behalten.

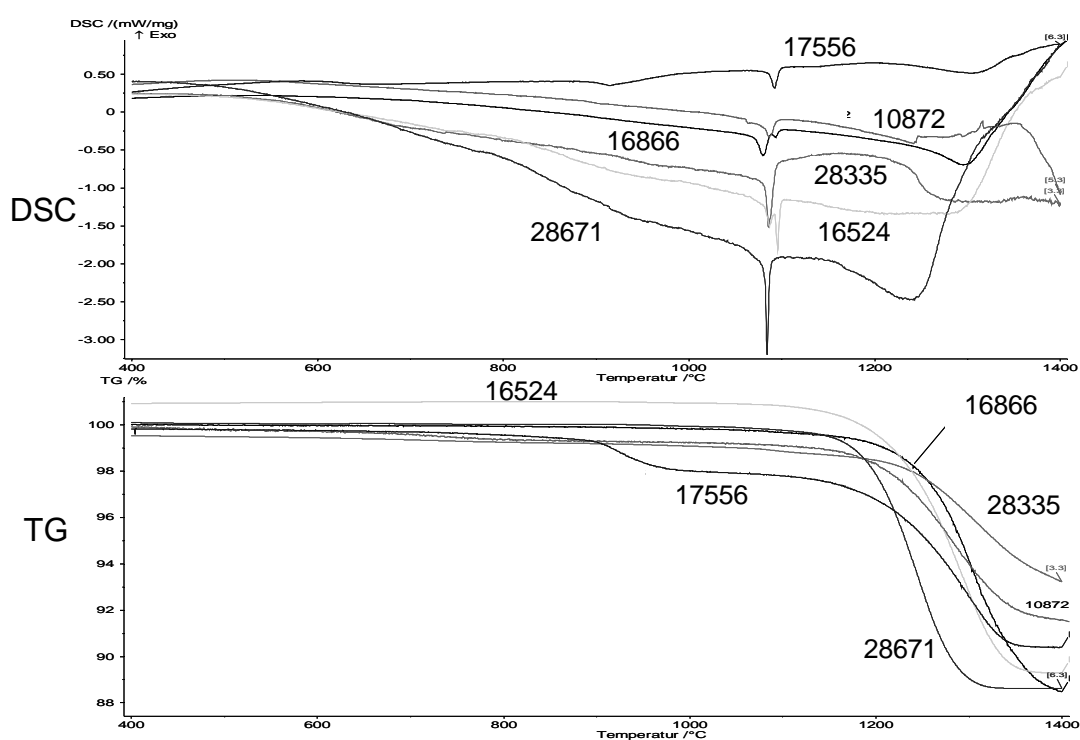
Die 6 Sodalithe verhalten sich mit Ausnahme der Probe 17556 beim Erhitzen auf 1400°C sehr ähnlich (Tab. 8.3, Abb. 8.18.). Diese 5 Proben haben bei etwa 1080°C ein deutliches endothermes Signal. Bei Probe 16524 sind in diesem Bereich deutlich zwei getrennte Peaks zu erkennen, bei Probe 10872 sind sie nicht klar zu erkennen. Zwischen 1191°C und 1247°C liegen jeweils die Einsätze einer deutlichen Gewichtsreduzierung. Die Gewichtsabnahme zwischen 400°C bis 1400°C liegt bei drei der Proben um 11,4 Gew.-%. Probe 28335 hat einen Gewichtsverlust von 6.3 Gew.-% und Probe 10872 von 7,7 Gew.-%. Probe 17556 hat in Gegensatz zu den anderen Proben 2 unterschiedliche Bereiche in denen eine Gewichtsabnahme stattfindet. Der erste Einsatz findet bei 896°C statt und der Gewichtsverlust liegt bei knapp 1 Gew.-%, der zweite Einsatz liegt vergleichbar mit den anderen Proben bei 1216°C. Die erste Gewichtsabnahme korreliert mit einem schwachen endothermen DSC-Signal bei 915°C. Ein weiteres DSC-Signal liegt bei 1093°C. Die Proben 28671 und 10872 mit Fremdeinschlüssen unterschieden sich von den reinen Sodalithproben nicht.

Diese Messungen zeigen, dass die Sodalithe, mit Ausnahme der Probe 17556, bis mindestens 1050°C stabil sind

Der Verlauf der DSC-Signale über 1250°C ist nicht einheitlich und wird im Folgenden nicht weiter diskutiert, da er für MVAs keine Relevanz hat.

Tab. 8.3: TG und DSC Signale der untersuchten Sodalithe. Siehe auch Abb. 8 18.

		TG			DSC	
		Gewichtsänderung zwischen 400° - 1400°C [Gew.-%]	Einsatz 1 [°C]	Einsatz 2 [°C]	Peak 1 (Endotherm) [°C]	Peak 2 (Endotherm) [°C]
Sodalith	17556	-9,4	896	1216	915	1093
	28671	-11,3	1191		1085	
	28335	-6,3	1228		1086	
	16524	-11,6	1219		1086	
	16866	-11,3	1247		1081	
	10872	-7,7	1205		1087	

**Abb. 8.18: TG- und DSC-Messungen der Sodalithe zwischen 400°C und 1400°C.**

Die Pulverdiffraktometrie-Analysen vor und nach dem Erhitzen auf 1450°C des repräsentativen Sodaliths 16524 zeigen, dass der Sodalith mit Cl in der Struktur sich zu einem kristallinen Cl-freien Na-Al-Silikat verändert. Diese triklin Phase Carnegieit (PDF-Nr. 331203) mit der Formel NaAlSiO_4 ist aus der Natur nicht bekannt. In Abb. 8.19 sind die Pulverdiffraktogramme dargestellt.

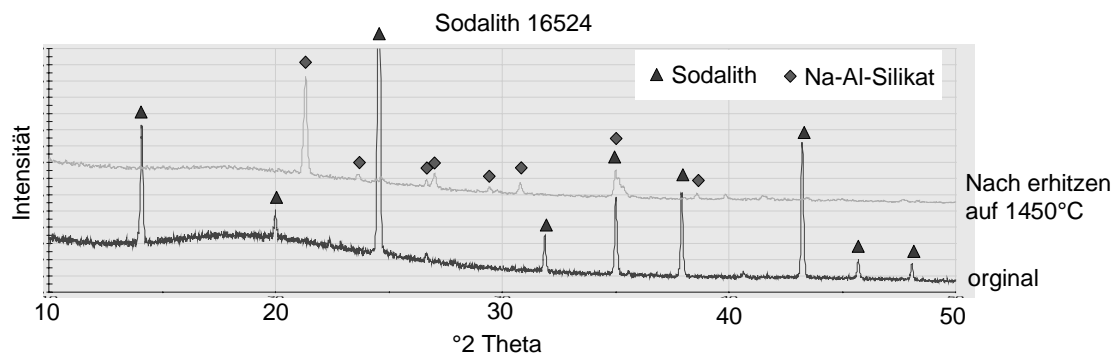


Abb. 8.19: Pulverdiffraktogramme eines Sodaliths vor und nach dem Erhitzen auf 1450°C.

Cancrinit:

Die zwei untersuchten Cancrinite unterscheiden sich deutlich von den Sodalithen (Tab. 8.4, Abb. 8.20). Probe 30034 verliert kontinuierlich ab etwa 200°C (Einsatz 219°C) eine volatile Phase. Eine deutliche Stufe ist bei 900°C zu erkennen. Der Gewichtsverlust bis 1400°C liegt bei etwa 9 Gew.-%. Der Gewichtsverlust (Einsatz bei 273°C) bei Probe 29321 verläuft nicht so kontinuierlich, sondern zeigt um 500°C, 1000°C und ab 1100°C Plateaus. Der gesamte Gewichtsverlust liegt bei etwa 6 Gew.-%. Bei beiden Proben sind zwei endotherme DSC-Signale zu erkennen. Das erste fällt mit dem zunehmenden Gewichtsverlust um 900°C zusammen. Bei Probe 30034 liegt der Peak bei 922°C, bei der anderen Probe bei 909°C. Ein zweiter ausgeprägter Peak kommt bei Probe 29321 bei 1076°C vor. Bei der anderen Probe ist dieser zweite Peak nicht so deutlich und liegt bei 1106°C. Beide Proben sind bei diesen Messungen im Gegensatz zu den Sodalithen komplett aufgeschmolzen gewesen.

Tab. 8.4: TG und DSC Signale der untersuchten Cancrinite. Siehe auch Abb. 8 20.

		Gewichtsänderung zwischen 200° - 1400°C [Gew.-%]	Einsatz 1 [°C]	Einsatz 2 [°C]	Peak 1 (Endotherm) [°C]	Peak 2 (Endotherm) [°C]
Cancrinit	30034	-9,3	219		922	1106
	29321	-6,3	273		909	1076

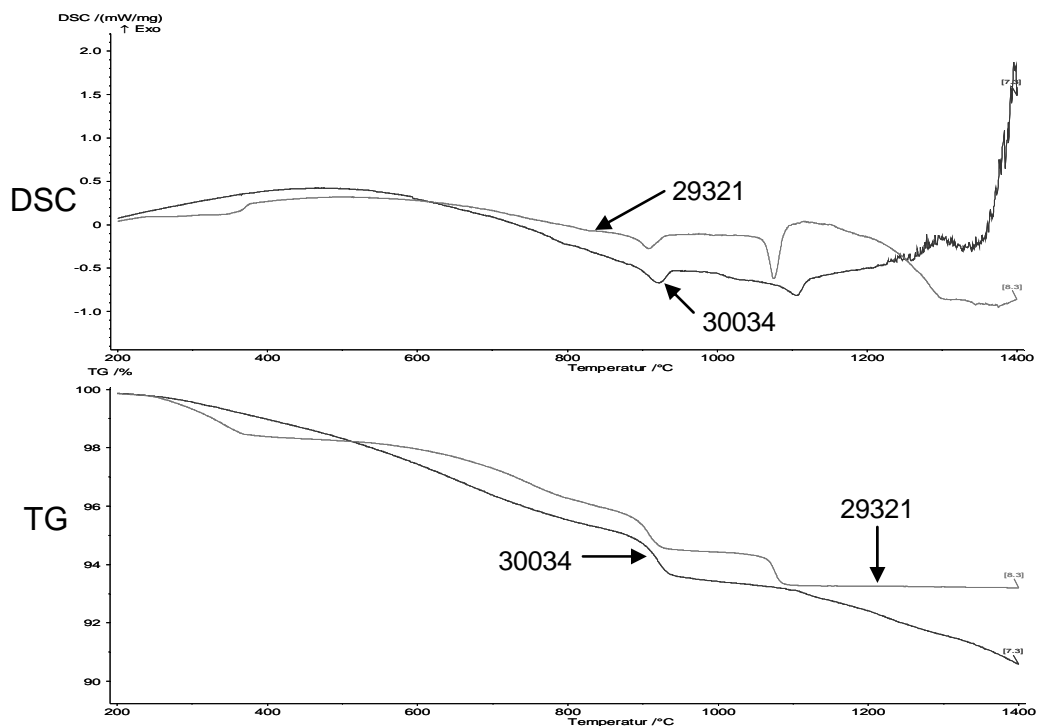


Abb. 8.20: TG- und DSC-Messungen der Cancrinite zwischen 200°C und 1400°C.

Vishnevit und Afghanit:

Bei dem untersuchten Vishnevit und Afghanit konnten keine deutlichen DSC-Signale erkannt werden (Tab. 8.5, Abb. 8.21). Der Vishnevit ist nach der Messung komplett aufgeschmolzen, wo hingegen der Afghanit ähnlich zu den Sodalithen nur angeschmolzen ist. Der Afghanit ist bis etwa 700°C thermisch stabil und verliert danach kontinuierlich etwa 10 Gew.-% (Einsatz 726°C). Der Vishnevit verliert hingegen schon ab 200°C bis etwa 600°C kontinuierlich 8 Gew.-% an Gewicht. Danach findet kein merklicher Gewichtsverlust bis kurz vor 1400°C statt.

Tab. 8.5: TG und DSC Signale des Vishnevit und Afghanit. Siehe auch Abb. 8.21.

		Gewichtsänderung zwischen 200° - 1400°C [Gew.-%]	Einsatz 1 [°C]	Einsatz 2 [°C]	Peak 1 (Endotherm) [°C]	Peak 2 (Endotherm) [°C]
Vishnevit	29904	-8,3	223		?	?
Afghanit	90000	-9,7	726		?	?

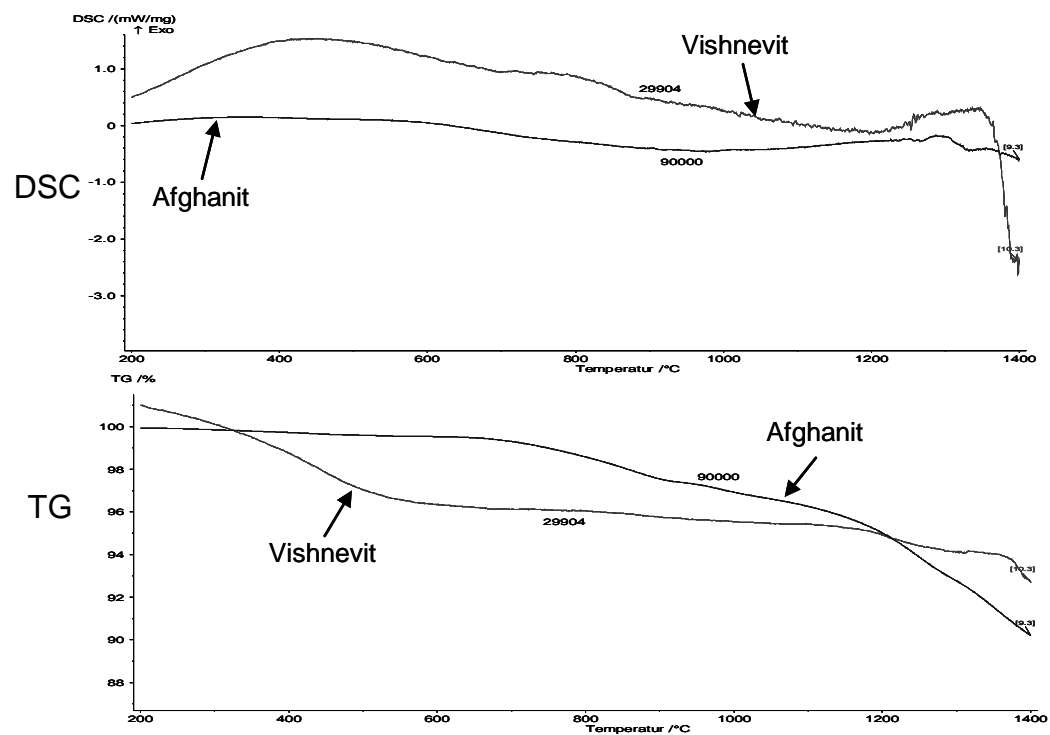


Abb. 8.21: DSC- und TG-Messungen des Vishnevit und Afghanistan zwischen 200°C und 1400°C.

9 Diskussion – Korrosionsschutz durch Einsatz von Additiven

9.1 Reduzierung der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion und der Salzschnmelzenkorrosion

Um diese zwei wichtigen Korrosionsprozesse, die speziell die Metallbauteile des Kessels angreifen wirksam zu reduzieren, ist es notwendig die durch die Verbrennung entstandenen Metallchloride (wie ZnCl_2) entweder komplett oder einzelne Komponenten, wie das Zink, im Rauchgas schon zu binden, bevor sich einerseits Salzschnmelzen bei Abkühlung des Rauchgases bilden können noch die Gasspezies in Kontakt mit dem Metallbauteilen kommen und mit diesen reagieren.

9.1.1 Korrosionsschutz durch gezielte Hardystonitbildung

Durch die genaueren Untersuchungen von vorhandenen Mineralphasen im Feuerraum von MVAs, aber auch unter Berücksichtigung deren natürlichen Bildungsbedingungen konnten potentielle Minerale eingegrenzt werden, deren gewünschte Bildung mit Hilfe von Additiven im Rauchgasstrom unter Einbindung korrosiver Elemente einen positiven Effekt auf das Korrosionsverhalten des Rauchgases auf die Bauteile einer Verbrennungsanlage zeigen können.

Die Ergebnisse aus Kap. 8.1 zeigen Möglichkeiten und deren Potentiale auf, in denen das Zink der korrosiven Metallchloridspezies ZnCl_2 in einem frühen Stadium, d.h. bei noch hohen Temperaturen von über 900°C im Feuerraum und im 1. Zug bei Verwendung geeigneter Additive in eine stabile Phase, nämlich dem Hardystonit, gebunden werden kann. Dabei wird aktiv die Zusammensetzung des Rauchgases verändert. Somit wäre ein Teil der Metallchloride, welche sich auf Kesselrohrwänden niederschlagen können und Korrosionsprozesse wie die Hochtemperatur-Chlor-Korrosion oder Salzschnmelzenkorrosion (s. Kap. 3.1.3 und 3.1.4) initialisieren, dem korrosiven System entzogen. Der sich neu bildende Hardystonit ist thermodynamisch im weiteren Verlauf des Rauchgasstromes stabil. Er bildet bei den Betriebstemperaturen einer Anlage keine Schnmelzen ($T_s > 1250^\circ\text{C}$), die eine Verschlackung der Wände verursachen können, noch reagiert er weiter in der kurzen Zeitspanne bis zu seiner Abkühlung nach seinem Austrag als Rostasche oder in den weiteren Rauchgasreinigungsstufen. Auch bei der anschließenden Entsorgung oder Verwertung verhält sich das neu gewonnene Synthesematerial inert und bildet somit kein weiteres Risikopotenzial. Die Experimente zeigen, dass sich Hardystonit nicht nur aus ZnO , CaCO_3 und SiO_2 bei Temperaturen von $> 1200^\circ\text{C}$ nach mehreren Stunden sintern bildet (Röthlisberger *et al.*, 1990; Caprez, 1998), sondern sich in einer ZnCl_2 -haltigen Gasphase, die in einer MVA anzutreffen ist, nach sehr kurzer Zeit (kürzestes

Experiment < 5min) bei Zugabe beider untersuchten Additive Hardystonit bildet. Somit wird das Zn gebunden und das Cl_2 kann zu unschädlicherem HCl reagieren und mit dem Rauchgasstrom entfernt werden.

Bei der Auswahl des Additivs sind im industriellen Betrieb einer MVA auch wirtschaftliche Aspekte von grundlegender Bedeutung. Bei den Experimenten wurden zwei Additive verwendet, die beide ein positives Ergebnis zeigen. Beide bilden bei den Experimenten etwa den gleichen Volumenanteil an Hardystonit bei Zugabe des Additivs (Abb. 8.8, Abb. 8.11, Abb. 8.14). Aber Additiv 1 (Wollastonit) wird in Deutschland auf Grund seiner geringen Verbreitung nicht kommerziell abgebaut. Er müsste somit über längere Strecken angeliefert werden oder erst aus SiO_2 und CaCO_3 unter Einsatz von Energie synthetisiert werden. Hingegen steht das Additiv 2, ein Gemisch aus CaCO_3 und SiO_2 , in Deutschland in ausreichenden Mengen zur Verfügung und wird für industrielle Zwecke im großen Maßstab abgebaut. Das in dieser Studie verwendete Additiv 2 ist ein Produkt der Vereinigten Kreidewerke Dammann AG gewesen. Somit ist dem Additiv 2 der Vorzug zu geben und wurde in den weiterführenden Experimenten der Versuchsanordnung 2 als Precursor benutzt.

Positiv ist beim Mineral Hardystonit auch sein hoher Gewichtsanteil von 20 Gew.-% pro Formeleinheit an Zink zu bewerten. Dadurch ist das Verhältnis zwischen Zn, aus dem Rauchgas, und bereitgestelltem Additiv um das Zn zu binden 1 zu 4.

9.1.1.1 Abschätzung der Menge an benötigtem Additiv

Für weitergehende Untersuchungen ist eine grobe Abschätzung der benötigten Menge an Additiv 2 für eine MVA angegeben. Angenommen wird, dass das gesamte Zink, das als Gasphase im Rauchgas vorhanden ist, unabhängig von seiner Spezierung in Hardystonit gebunden werden soll. Des Weiteren wird angenommen, dass die gesamte Menge an zugegebenem Additiv mit dem Zink aus dem Rauchgas reagiert. Als durchschnittliche Konzentration an Zink wird im Brennstoff Müll 1,6 g/kg (Belevi & Moench, 2000) angenommen und als Transferkoeffizient 0,54 (Tab. 3.2). Daraus folgt, dass pro Tonne Brennstoff etwa 8,5 kg des Additivs 2 zugegeben werden muss. Dieser Wert von 8,5 kg/Mg ist nur als grober Richtwert anzusehen, da die Menge an Zink und der Transferkoeffizient stark variieren kann. Auch der reale Wirkungsgrad zwischen der Reaktion Additiv und Zn-Spezies muss durch weitere Versuche abgesichert werden.

Auch die möglichen Reaktionen zwischen dem Additiv und weiteren Rauchgasspezierungen sind zu überprüfen. Durch die Zugabe von CaCO_3 kann eventuell eine Reaktion mit den im Rauchgas vorhandenen SO_3 -Ionen bzw. SO_2 -Ionen bevorzugt stattfinden und so sich das Ca-Sulfat CaSO_4 bildet. Somit wäre einerseits nicht mehr genug Ca zur Bildung von Hardystonit vorhanden, zum anderen wäre der Anteil an Sulfationen, die an der gewünschten Sulfatisierungsreaktion im Rauchgas teilnehmen, reduziert.

9.1.1.2 Zusätzliches Potential durch Additivzugabe

Bei den Experimenten aus Kap. 8.1 wurde neben der Bildung von Hardystonit noch eine weitere neue Phase gefunden, die im Hinblick auf Korrosionsminderung von Interesse sein kann. Die Phase Rustumit ($\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$) bildet sich bei den Experimenten und bindet eine große Menge an Chlor (7,5 Gew.-% Cl pro Formelanteil). Diese Phase bildet sich im Experiment bei Temperaturen um 900°C, wenn noch unreaktiertes Material des Additivs mit dem frei werdenden Chlor aus der Reaktion zwischen Additiv und ZnCl_2 bei einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre in Kontakt kommt. Dies sind Bedingungen, die auch in einer MVA auftreten, wenn das eingedüστε Additiv mit dem ZnCl_2 unter Bildung von Hardystonit reagiert. Diese neue Phase Rustumit kann somit sofort am Entstehungsort das freie Cl_2 binden und mit dem Rauchgasstrom, ähnlich zum Hardystonit, zu den Entstaubern abtransportiert werden. Die Experimente zeigen auch, dass bei den kurzen Versuchen von 5 min eine große Menge des Chlors nicht als Gasphase aus dem System entweicht sondern in dem Additiv gebunden ist (Abb. 8.15).

Neben einer weiteren Reduzierung des Korrosionspotentials durch den Entzug von Chlor aus dem System wirkt sich diese Mineralneubildung mit der chemischen Bindung von Chlor in ein Mineral positiv bei der chemischen Rauchgasreinigung von sauren Bestandteilen des Rauchgases, wie HCl, im Niedertemperaturbereich des Rauchgasstromes aus. Grund dafür ist, dass eine geringere Fracht an sauren Bestandteilen mit dem Rauchgas transportiert wird, die durch einen chemischen Reinigungsprozess entfernt werden muss.

9.1.2 Korrosionsschutz durch Bildung von Mineralien der Cancrinit-Sodalith-Gruppe

Die in dieser Studie angegebene thermodynamische Stabilität des Sodaliths bis mindestens 1150°C bestätigen die Untersuchungsergebnisse von Antao & Hassan (2002) zum thermischen Verhalten dieses Minerals. Auf Grund dieser Stabilität bei hohen Temperaturen kommt das Mineral Sodalith aus der Sodalith-Gruppe als potenzielles Speichermineral in Frage, um korrosive Elemente wie Chlor im Rauchgas unschädlich zu machen um so das Korrosionspotential in MVAs zu reduzieren. Ein weiteres Kriterium dafür ist, dass bis zu 7,5 Gew.-% Cl in das Kristallgitter eingebaut werden. Es existieren wenig Minerale aus der Gruppe der Silikate und auch der Cancrinit-Sodalith-Reihe, die einen so hohen Gehalt an Cl einbauen können. Dieser Punkt spielt eine entscheidende Rolle bei der Berechnung der anfallenden Menge an Reaktionsprodukten und dem Bedarf an Additiven. Im Folgenden soll dies kurz verdeutlicht werden. Bei einer MVA mit einem Jahresdurchsatz von 100 000 Mg Müll werden 450 Mg Cl/a in das Rauchgas übergeführt (Annahme: 0,5 Gew.-% Cl-Anteil im Müll und Freisetzungsrate von 90%). Unter der Annahme, dass die Gesamtmenge an Chlor zu 100% mit einem zugegebenen Additiv reagieren soll, um so in eine stabile Phase überführt zu werden, fallen bei einer Phase, die nur 1 Gew.-% Cl bindet, eine zusätzliche Menge von 44550 Mg Rauchgasreinigungsrückstände an, die zusätzlich

weiter entsorgt werden müssen. Wenn hingegen 7,5 Gew.-% Cl, wie bei einem Sodalith in die Phase gebunden werden, fallen 5940 Mg an. In Abb. 9.1 ist, bezogen auf die oben genannten Annahmen, die benötigte Menge an Additiven in Abhängigkeit zur eingebauten Mengen an Cl in das Kristallgitter des Speicherminerals dargestellt.

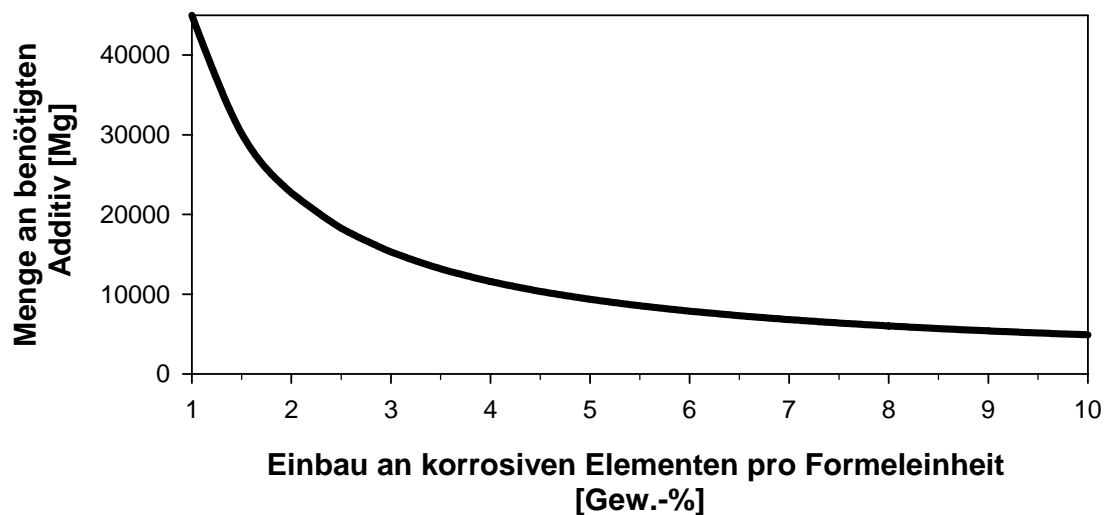


Abb. 9.1: Menge an benötigten Additiv in Abhängigkeit zum eingebauten, korrosiven Element pro Formeleinheit. Siehe Text für nähere Beschreibung.

Das Mineral Cancrinit spielt keine Bedeutung als Speichermineral. Zum einen ist die Kapazität Schwefel oder Chlor zu binden sehr gering und würde einen hohen Bedarf an Additiven zur Folge haben. Aber auch die notwendige thermische Stabilität ist bei erhöhten Temperaturen, wie die Messungen in Kap. 8.2.2.2 zeigen und die Arbeit von Hassan (1996) bestätigen, nicht gegeben und kann somit bei den hohen Temperaturen im Feuerraum nicht gebildet werden.

Das Mineral Vishnevit, welches SO_4 -Ionen in sein Kristallgitter einbaut, zeigt bei den Untersuchungen zur thermodynamischen Stabilität bei Temperaturen ab etwa 300°C eine starke Gewichtsabnahme (Abb. 8.21), die neben den Verlust von H_2O auch auf die ungewünschte Freisetzung von SO_2 hindeutet.

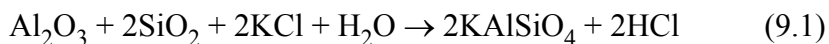
Der Afghanit, der sowohl Chlor und Schwefel in sein Gitter einbaut, zeigt auch ab Temperaturen von $> 750^\circ\text{C}$ (Abb. 8.21) einen deutlichen Gewichtsverlust durch den Verlust der Cl- bzw. SO_4 -Ionen und scheidet somit auf Grund der nicht vorhandenen Stabilität als mögliches Speichermineral aus.

Aus diesen Untersuchungen kommt somit neben Hardystonit und dem Rustumit auch Sodalith als mögliches Speichermineral in Frage. Hardystonit bindet das Zink, wohingegen der Rustumit das frei werdende Chor in seinem Gitter bindet. Für diese beiden Minerale zeigen die Untersuchungen, dass ein Additiv aus Calcit und Quarz als Precursor dafür geeignet ist. Der Sodalith hingegen, der in den Ablagerungen der Anlagen nicht gefunden wurde und sich im Gegensatz zu Hardystonit und Rustumit

nicht spontan bildet, benötigt einen zusätzlichen Precursor, der in das Rauchgas eingebracht werden muss, damit einerseits Chlor, andererseits Alkalien aus dem Rauchgas gebunden werden können. Als zusätzliches Element wird Aluminium benötigt, was an der Bildungsreaktion teilnimmt. Einige Versuche mit Additiven zur Bindung von Alkalien, speziell in Biomasseverbrennungsanlagen, wurden mit Kaolinit durchgeführt (Steenari & Lindqvist, 1998; Coda *et al.*, 2001; Dou *et al.*, 2003; Tran *et al.*, 2005). In diesem Mineral mit der chemischen Zusammensetzung von $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ist neben dem benötigten Aluminium auch Silizium vorhanden. Experimentell sind Mineralneubildungen von Alkali-Alumosilikaten beobachtet worden. Thermodynamische Modellierungen von Wei *et al.* (2005) zeigen ähnliche Ergebnisse.

9.2 Reduzierung der Alkalienkorrosion

Speziell in den Platten aus Biomasseverbrennungsanlagen findet ein starker Angriff durch Alkalienkorrosion auf das Feuerfestmaterial statt (Abb. 6.6). Möglichkeiten diesen Angriff zu Reduzieren bestehen einerseits wieder durch die Zugabe von Additiven. Dabei sollen die Alkalien aus Verbindungen im Rauchgas (speziell KCl und KOH) schon bei hohen Temperaturen im Feuerraum in eine stabile und feste Phase gebunden werden. Wie in Kap. 9.1.2 schon gezeigt, würde sich speziell Kaolinit dafür eignen um K-Alumosilikate im Rauchgasstrom zu bilden. Versuche in einem Festbettreaktor (Tran *et al.*, 2005) kommen zu dem Ergebnis, dass sich aus Kaolinit bzw. dem Umwandlungsprodukt Meta-Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) und KCl bzw. KOH nach folgenden Reaktion



Kalsilit bei den Temperaturen im Verbrennungsraum sich bilden kann. In den untersuchten Belägen auf dem FF-Material konnte diese Phase aber nicht identifiziert werden. Ebenso wenig nukleieren weder in den Belägen der Anlagen noch bei den Experimenten zwischen Kaolinit und KCl bzw. KOH spontan K-reiche Feldspäte. Dies liegt eventuell an den verschiedenen Modifikationen der Feldspäte und deren displaziven Phasenumwandlungen mit einer geringen Verformung der Koordinationspolyeder ohne große zeitliche Verzögerung.

Eine Gefahr bei der Zugabe von Kaolin in ein „natürliches“ Rauchgas liegt auch bei der Bildung von Minimum-Schmelzen bei geringen Temperaturen und einer daraus resultierenden Verschlackung.

Um das Eindringen einer K-reichen Gasphase und deren Reaktion mit den Reaktionsprodukten der oxidierten Bindemittelmatrix aus Sialonen zu vermeiden, wäre es notwendig Änderungen am Feuerfestmaterial vorzunehmen. Die momentan verwendeten Feuerfestmaterialien haben eine offene Porosität, deren Reduzierung gegen Null nur unter erheblichen Aufwand gemacht werden kann, um das Eindringen der Gasphase zu verhindern. Eine weitere Möglichkeit besteht den chemischen Gradienten zwischen FF-Material und Rauchgas in Hinblick auf den K-Gehalt zu

reduzieren. Durch eine primär vorhandene, alkalienreiche und oberflächennahe Sperrschicht im FF-Material kann die Reaktion zwischen FF-Material und K-haltigen Gasphase verhindert werden und starke Veränderung und Korrosion des Ausgangsmateriales vermieden werden.

9.3 Fazit: Korrosionsschutz durch Einsatz von Additiven

Die gezielte Bildung von Hardystonit durch die Zugabe von CaCO_3 und SiO_2 in den Feuerraum einer Müllverbrennungsanlage ist nach den hier durchgeführten Experimenten potentiell möglich. Dadurch kann Chlor schon im Feuerraum freigesetzt werden anstatt im direkten Kontakt zu metallischen Bauteilen und das Korrosionspotential kann dadurch reduziert werden. Auch bilden sich in den Experimenten Phasen, wie der Rustumit, in denen Cl direkt stabil gebunden wird.

Als weiteres Speichermineral, das direkt korrosive Elemente binden könnte, kommt nach den untersuchten Mineralien der Cancrinit-Sodalith-Gruppe nur der Sodalith auf Grund seiner thermischen Stabilität bei den Temperaturen im Rauchgasstrom in Frage. Er konnte aber in den untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden und scheint sich im Gegensatz zu Hardystonit nicht spontan im System einer Verbrennungsanlage zu bilden.

Zur Reduzierung der Alkalienkorrosion, die die Al-haltige nitridische Bindemittelmatrix stark zersetzt ist einerseits eine Bindung des hohen Alkalienanteils in eine stabile Phase im Rauchgasstrom erstrebenswert, oder das chemische Potential zwischen Rauchgas und Bindemittelmatrix muss verändert werden um die Diffusion der Alkalien zu reduzieren.

10 Schlussfolgerungen und Ausblick

In den Müll- aber auch Biomasseverbrennungsanlagen sind nicht nur die metallischen Bauteile wie Kesselrohre von Korrosion betroffen sondern auch die unterschiedlichen Feuerfestmaterialien zeigen z.T. einen starken korrosiven Angriff. Auch das Element Kalium, das im Allgemeinen nicht als korrosiv angesehen wird, kann durch eine Alkalienkorrosion zu massiven Schäden an Feuerfestmaterialien führen. Auch garantieren Feuerfestzustellungen keinen Schutz der dahinterliegenden metallischen Komponenten. Eine Infiltration von Elementen des Rauchgases durch das Feuerfestmaterial ist zu beobachten.

Auch eine angepasste Optimierung des Feuerfestmaterials in Abhängigkeit der Rauchgaszusammensetzung sollte berücksichtigt werden um von Anfang an das Risiko einer speziellen Korrosionsart, wie die Alkalienkorrosion in Biomasseverbrennungsanlagen zu minimieren.

Als eine Möglichkeit die Korrosion in Anlagen zu reduzieren wird die gezielte Zugabe von Additiven angeboten. Laboruntersuchungen belegen deren Potential korrosive Speziierungen wie ZnCl_2 unschädlich zu machen. Aber auch Chlor selbst kann in Mineralphasen gebunden werden und muss somit nicht als Gasphase aus dem System entfernt werden sondern als feste Phase durch Entstauber. Aufbauend auf diese in der Arbeit gewonnenen Ergebnisse sind weitere Experimente in einen größeren Technikumsmaßstab sinnvoll. Damit können die Ergebnisse weiter abgesichert werden um sie in Zukunft bei Anlagen anwenden zu können.

11 Literaturverzeichnis

17. BImSchV. (1990). Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe. (Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes) vom 23. November 1990 BGBl.
- AbfAbtV (2001). Verordnung über umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (Abfallablagerungsverordnung) vom 20. Februar 2001.
- Agrell, S. O. (1965). Polythermal metamorphism of limestones at Kilchoan, Ardnamurchan. *Mineralogical Magazine* 34: 1-15.
- Albert, F. (2003). Korrosion bei müllgefeuerten Dampferzeugern - Beobachtungen, Maßnahmen, Erfolge, offene Fragen. Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion (Erfahrungen bei der Schadensminderung). Born, M. Freiberg, Saxonia Standortentwicklungsgesellschaft: 137-178.
- Allan, J. F., Sack, R. O. & Batiza, R. (1988). Cr-rich spinels as petrogenetic indicators: MORB-type lavas from Lamont seamount chain, eastern Pacific. *American Mineralogist* 73: 741-753.
- AltholzV (2002). Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz. BGBl I, Nr. 59, S. 3302 – 3317.
- Antao, S. M. & Hassan, I. (2002). Thermal analyses of sodalite, tugtupite, danalite and helvite. *Canadian Mineralogist* 40: 163-172.
- ASTM C 863-83. (reapproved 1988). Standard Practice for Evaluating Oxidation Resistance of Silicon Carbides at Elevated Temperatures.
- Barth, E. & Heinz, H. (1996). Primärmaßnahmen zur Reduzierung von Korrosionen und Verschmutzungen durch geregelte Zugabe von Rauchgasadditiven bei der AVA GmbH Augsburg. *VGB KraftwerksTechnik* 11: 10-12.
- Baxter, L. L., Miles, T. R., Miles Jr., T. R., Jenkins, B. M., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R. W. & Oden, L. L. (1998). The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. *Fuel Processing Technology* 54(1-3): 47-78.
- Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, G. u. V. (2006). <http://www.stmugv.bayern.de/>.
- Belevi, H. & Moench, H. (2000). Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. Field studies. *Environmental Science & Technology* 34(12): 2501-2506.
- Benker, B., Harpeng, J. & Warnecke, R. (2005). Deposition und Permeation. Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen.
- Blomberg, T. (2006). Which are the right test conditions for the simulation of high temperature alkali corrosion in biomass combustion? *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* 57(2): 170-175.

- Bonaccorsi, E. & Merlino, S. (2005). Modular microporous minerals: Cancrinite-Davyne group and C-S-H phases. *Micro- and Mesoporous Mineral Phases*. Washington, MINERALOGICAL SOC AMERICA. 57: 241-290.
- Bonaccorsi, E. & Orlandi, P. (2003). Marinellite, a new feldspathoid of the cancrinite-sodalite group. *European Journal of Mineralogy* 15(6): 1019-1027.
- Born, M. (2005). Dampferzeugerkorrosion. Freiberg, Verlag: Saxonia Standortentwicklungs- und verwaltungsgesellschaft mbH.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layer. *Journal of American Chemical Society* 60: 309-319.
- Caprez, A., Mikhail, P. & Hulliger, J. (1998). Czochralski growth of pure and Pr³⁺-doped CaTiSiO₅ and Ca₂ZnSi₂O₇. *Journal of Crystal Growth* 183(1-2): 205-216.
- Cha, S. C. & Spiegel, M. (2006). Local reactions of KCl particles with iron, nickel and chromium surfaces. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* 57(2): 159-164.
- Choi, D. J., Fischbach, D. B. & Scott, W. D. (1989). Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon-Nitride and Single-Crystal Silicon. *Journal of the American Ceramic Society* 72(7): 1118-1123.
- Coda, B., Aho, M., Berger, R. & Hein, K. R. G. (2001). Behavior of chlorine and enrichment of risky elements in bubbling fluidized bed combustion of biomass and waste assisted by additives. *Energy & Fuels* 15(3): 680-690.
- Cord-Landwehr, K. (2002). Einführung in die Abfallwirtschaft, B. G. Teubner.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1998). An Introduction to the Rock-Forming Minerals, Longman.
- Depmeier, W. (2005). The sodalite family - A simple but versatile framework structure. *Micro- and Mesoporous Mineral Phases*. Washington, MINERALOGICAL SOC AMERICA. 57: 203-240.
- Deuerling, C., Maguhn, J., Nordsieck, H. & Warnecke, R. (2005). Gas- und Aerosol-Dynamik in Leerzügen von MVA. Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen, Hannover.
- DIN 50900, Teil 1. (1982). Korrosion der Metalle, Begriffe, Allgemeine Begriffe, Beuth-Verlag.
- DIN EN 993-1. (1995). Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse - Teil 1: Bestimmung der Rohdichte, offenen Porosität und Gesamtporosität; Deutsche Fassung, Beuth Verlag.
- DIN EN ISO 8044. (1999). Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe und Definitionen, Beuth-Verlag.
- Dou, B. L., Shen, W. Q., Gao, J. S. & Sha, X. Z. (2003). Adsorption of alkali metal vapor from high-temperature coal-derived gas by solid sorbents. *Fuel Processing Technology* 82(1): 51-60.

- Du, H. H., Tressler, R. E., Spear, K. E. & Pantano, C. G. (1989). Oxidation Studies of Crystalline Cvd Silicon-Nitride. *Journal of the Electrochemical Society* 136(5): 1527-1536.
- Ekström, T. & Nygren, M. (1992). SiAlON Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 75(2): 259-276.
- Eusden, J. D., Eighmy, T. T., Hockert, K., Holland, E. & Marsella, K. (1999). Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash. *Applied Geochemistry* 14(8): 1073-1091.
- Fehr, K. T. (1992). Petrogenetische Teil-Netze für Niedertemperatur - Hochdruck (LT - HP) -Metamorphite im System Ca- Al- Fe^{3+} - Ti- Si- O- H. Habilitationsschrift, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Fehr, K. T. & Huber, A. L. (2001). Stability and phase relations of $\text{Ca ZnSi}_3 \text{O}_8$, a new phase with feldspar structure in the system CaO-ZnO-SiO_2 . *American Mineralogist* 86(1-2): 21-28.
- Flood, H., Forland, T. & Motzfeldt, K. (1952). On the Oxygen Electrode in Molten Salts. *Acta Chemica Scandinavica* 6(2): 257-269.
- Görner, K. (2001). Optimierung von Rostverbrennungssystemen unter sich verändernden Anforderungsprofilen. VDI-Seminar: "Energetische Nutzung von Abfällen - Ersatzbrennstoffe - Altholz - Tiermehl - Klärschlamm - SLF - MBA-Fraktionen - Abfallmanagement, Oberhausen.
- Hassan, I. (1996). The thermal behavior of cancrinite. *Canadian Mineralogist* 34: 893-900.
- Henderson, P., Szakálos, P., Pettersson, R., Andersson, C. & Högberg, J. (2006). Reducing superheater corrosion in wood-fired boilers. *Materials and Corrosion* 57(2): 128-134.
- Hohmann, U. & Warnecke, R. (2005). Durchlässigkeit von Schadstoffen durch Feuerfeste-Medien. Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen, Hannover.
- Jacobson, N. S. (1993). Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments. *Journal of the American Ceramic Society* 76(1): 3-28.
- Jöller, M., Brunner, T. & Obernberger, I. (2005). Modeling of aerosol formation during biomass combustion in grate furnaces and comparison with measurements. *Energy & Fuels* 19(1): 311-323.
- Kaufmann, H., Nussbaumer, T., Baxter, L. & Yang, N. (2000). Deposit formation on a single cylinder during combustion of herbaceous biomass. *Fuel* 79(2): 141-151.
- Kautz, K. & Tichatschke, J. (1972). Zusammenhänge zwischen Rauchgasverhältnissen, Kesselbelastungen und Korrosionen in einer kommunalen Müllverbrennungsanlage. *VGB KraftwerksTechnik* 52(3): 249-258.
- Kawahara, Y. (1997). Development and application of high-temperature corrosion-resistant materials and coatings for advanced waste-to-energy plants. *Materials at High Temperatures* 14(3): 261-268.
- Kawahara, Y. (2002a). Development and application of high-temperature corrosion-resistant materials and evaluation technologies of corrosion environment in high

- efficiency waste incineration plant. *Journal of the Japan Institute of Metals* 66(6): 543-543.
- Kawahara, Y. (2002b). High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environment. *Corrosion Science* 44(2): 223-245.
- KrW-/AbfG (1994). Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz). *Bundesgesetzblatt, Teil I*.
- Lee, Y. Y. & McNallan, M. J. (1987). Ignition of nickel in environments containing oxygen and chlorine. *Metallurgical and Materials Transactions A* 18A(6): 1099-1107.
- Leoni, L., Mellini, M., Merlino, S. & Orlandi, P. (1979). Cancrinite-like minerals: new data and crystal chemical considerations. *Rend. Soc. It. Mineral. Petrol.* 35: 713-719.
- Li, Y. L., Li, J., Jin, Y. Q., Wu, Y. Q. & Gao, J. S. (2005). Study on alkali-metal vapor removal for high-temperature cleaning of coal gas. *Energy & Fuels* 19(4): 1606-1610.
- Lindhuber, W. (1977). Stabilitätsbeziehungen im SiO_2 -reichen Teil des $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System, Dissertation, München.
- Luth, W. C. & Tuttle, O. F. (1963). Externally heated cold seal pressure vessels for use to 10.000 bars and 750°C. *Amercian Mineralogist* 48: 1401.
- Lux, H. (1935). *Z. Elektrochem. angew. phys. Chem.* 45: 303.
- McNallan, M. (1994). High-Temperature Corrosion in Halogen Environments. *Materials Performance* 33(9): 54-57.
- Mertz, J. D. (1991). Structure de porosité et propriétés de transport dans les grès. Centre de géochimie de la surface. Strasbourg.
- Metschke, J. (2001). Feuerfestsysteme in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung. *VGB PowerTech* 81: 72-75.
- Nielsen, H. P., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K. & Baxter, L. L. (2000). The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Progress in Energy and Combustion Science* 26(3): 283-298.
- Obernberger, I. (1997). Stand und Entwicklung der Verbrennungstechnik. *VDI Bericht* 1319 Stand der Biomasseneutzung - Technik und Realisierbarkeit: 47-80.
- Ogbuji, L. (1995). The $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ Interface (2), O_2 Permeation and Oxidation Reaction. *Journal of the American Ceramic Society* 78(5): 1279-1284.
- Ogbuji, L. & Bryan, S. R. (1995). The $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ Interface (1), Nature of the Interphase. *Journal of the American Ceramic Society* 78(5): 1272-1278.
- Opila, E. J. & Jacobson, N. S. (2000). Corrosion of Ceramic Materials. *Corrosion and Environmental Degradation*. Schütze, M., WILEY-VCH. II: 327-388.

- Pawlowski, J., Fehr, K. T. & Faulstich, M. (2006). Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von nitridgebundenen SiC-Platten in Müll- und Biomasseverbrennungsanlagen. Müll und Abfall 8: 434 - 440.
- Petzow, G. & Hermann, M. (2002). Silicon Nitride Ceramics. Structure and Bonding, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 102.
- Porz, F. & Thummler, F. (1984). Oxidation Mechanism of Porous Silicon-Nitride. Journal of Materials Science 19(4): 1283-1295.
- Pouchou, L. & Pichoir, F. (1984). A new model for quantitative X-ray micro- analysis. Part I: application to the analysis of homogeneous samples. Rech. Aerospat 3: 13-38.
- Rapp, R. A. (1986). Chemistry and Electrochemistry of the Hot Corrosion of Metals. Corrosion 10: 568-577.
- Reimann, D. O. (1994). Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MVA-Schlacken - Gesamtübersicht. Beihefte zu Müll und Abfall 31 Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen: 30-37.
- Riley, F. L. (2000). Silicon nitride and related materials. Journal of the American Ceramic Society 83(2): 245-265.
- Röthlisberger, F., Seifert, F. & Czank, M. (1990). Chemical control of the commensurate-incommensurate phase transition in synthetic melilites. European Journal of Mineralogy 2: 585-594.
- Schroer, C. & Konys, J. (2002). Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen - Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche. Forschungszentrum Karlsruhe.
- Segnit, E. R. (1954). The System CaO-ZnO-SiO₂. Journal of the American Ceramic Society 37(6): 273-277.
- Shimada, S., Aoki, T., Kiyono, H. & MacKenzie, K. J. D. (1998). Early-stage thermal oxidation of carbothermal beta-sialon powder. Journal of the American Ceramic Society 81(1): 266-268.
- Spiegel, M. (2000). Korrosionsmechanismen in Müllverbrennungsanlagen. VGB-Konferenz, Essen.
- Spiegel, M. (2003). Reaktionen und Korrosion im System Rauchgase, Flugasche und metallischen Rohrwerkstoffe. Aachen, Shaker Verlag.
- Spiegel, M., Zahs, A. & Grabke, H. J. (2003). Fundamental aspects of chlorine induced corrosion in power plants. Materials at High Temperatures 20(2): 153-159.
- Spiegel, W. (2005). Belagseigenschaften und Korrosionsreaktionen. Dampferzeugerkorrosion. Born, M. Freiberg, Verlag: Saxonia Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH: 41.
- Spiegel, W., Barth, E. & Wagner, H. (1998). Schadensprozesse an Feuerfestauskleidungen in Müllverbrennungsanlagen. VGB KraftwerksTechnik 98(10): 154-163.

- Spiegel, W., Krüger, J. & Herzog, T. (1999). Haltbarkeit von SiC-Materialien in Müllverbrennungsanlagen: Chemische Signaturen und thermodynamische Berechnungen als Instrument zur Prognose und Optimierung. VGB-Fachtagung "Thermische Abfallverwertung 1999", Essen.
- Steenari, B. M. & Lindqvist, O. (1998). High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite. *Biomass & Bioenergy* 14(1): 67-76.
- TASi (1993). Dritte allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall), Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstiger Entsorgung von Siedlungsabfällen. Bundesanzeiger 45 (Nr. 99a).
- Tonessen, T., Breuers, M. & Telle, R. (2005). Einfluss von Bindungsart und Mikrostruktur auf Oxidationsbeständigkeit von feuerfesten Auskleidungen auf SiC-Basis in Wasser-Dampf-Atmosphäre. *VGB Power Tech* 3: 80-84.
- Tran, K. Q., Iisa, K., Steenari, B. M. & Lindqvist, O. (2005). A kinetic study of gaseous alkali capture by kaolin in the fixed bed reactor equipped with an alkali detector. *Fuel* 84(2-3): 169-175.
- Umweltbundesamt (2006). Daten zur Umwelt. www.umweltbundesamt.org.
- Van Beek, M. C., Rindt, C. C. M., Wijers, J. G. & Van Steenhoven, A. A. (2001). Analysis of fouling in refuse waste incinerators. *Heat Transfer Engineering* 22(1): 22-31.
- VGB (1999). Maßnahmen zur Verminderung von Heizflächenabzehrungen in abfallgefeuerten Dampfzeugern. VGB Merkblatt, M 205. Essen.
- Wang, G. X., Pei, B. Y. & Litster, J. D. (1998). High temperature behavior of Si_3N_4 -bonded SiC bricks in blast furnace environment. *Isij International* 38(12): 1326-1331.
- Warnecke, R. (2004). Einfluss von Strömungen und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen. *VGB-Power Tech* 9: 52.
- Wassermann, A. (1982). Stabilitätsbedingungen von Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) - Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) Mischkristallen in Gegenwart einer binären H_2O - CO_2 Gasphase; Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Wei, X. L., Schnell, U. & Hein, K. R. G. (2005). Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation. *Fuel* 84(7-8): 841-848.
- Westberg, H. M., Bystrom, M. & Leckner, B. (2003). Distribution of potassium, chlorine, and sulfur between solid and vapor phases during combustion of wood chips and coal. *Energy & Fuels* 17(1): 18-28.
- Wolf, K. J., Muller, M., Hilpert, K. & Singheiser, L. (2004). Alkali sorption in second-generation pressurized fluidized-bed combustion. *Energy & Fuels* 18(6): 1841-1850.
- Yaws, C. L. (1995). Handbook of vapor Pressure. Houston, London, Paris, Zürich, Tokio, Gulf Publishing Company.

- Yoder, H. S. (1979). Melilite-bearing rocks and related lamprophyres. Evolution of igneous rocks: fiftieth anniversary perspectives. Princeton, New Jersey, Princeton University Press: 391-412.
- Zahs, A., Spiegel, M. & Grabke, H. J. (1999). The influence of alloying elements on the chlorine-induced high temperature corrosion of Fe-Cr alloys in oxidizing atmospheres. Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion 50(10): 561-578.
- Zymla, A., Zymla, V. & Biaisser, H. (2002). Oxidation of silicon nitride bonded silicon carbide refractory material in air and carbon dioxide. Euro Ceramics VII, Pt 1-3. 206-2: 1655-1658.

12 Anhang

Anmerkung: Wenn nicht anders angegeben, sind die Werte in Gew.-%. Die Sauerstoffgehalte werden aus den gemessenen Elementgehalten stöchiometrisch errechnet. Somit kann es bei metallischen Phasen, bzw. nicht oxidisch gebundenen Phasen (z.B. SiC) zu erhöhten Summen kommen, da der Sauerstoff dazu addiert wird.

Tab. 12.1: Quantitative EMS-Analysen der Bindemittelmatrix der nitridisch-gebundenen SiC-Referenzplatte

Nr.	N	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Pb
324	25,39	0,27	9,41	40,98	0,34	0,11	0,48	0,20	0,01	0,00	0,00
325	13,39	0,15	8,05	38,36	0,07	0,24	0,29	0,20	0,33	0,05	0,07
326	13,60	0,26	10,81	39,38	0,17	0,11	0,49	0,13	0,57	0,00	0,00
327	18,26	0,19	12,02	42,87	0,10	0,12	0,23	0,21	0,04	0,08	0,00
329	23,36	0,16	8,12	49,14	0,14	0,02	0,26	0,30	0,06	0,00	0,00
330	26,65	0,54	5,43	39,71	2,62	0,12	3,59	2,70	0,07	0,04	0,00
336	7,17	3,92	0,11	2,57	0,99	17,78	14,96	1,44	0,07	0,72	0,00
340	19,35	0,37	10,97	43,61	0,08	0,33	0,23	0,20	0,23	0,08	0,00
341	6,38	0,27	24,88	33,86	0,02	0,17	0,13	0,14	0,05	0,02	0,05
342	7,39	0,06	19,37	3,10	0,03	0,19	0,11	0,11	0,01	0,00	0,00
345	7,06	1,27	1,11	27,03	0,16	1,08	0,48	0,21	1,30	0,15	0,00
346	8,29	1,23	2,09	33,40	0,58	2,12	2,39	0,23	0,18	0,07	0,00
347	4,36	0,74	2,97	27,58	0,32	1,15	0,44	0,18	0,21	0,17	0,00
348	17,45	0,04	10,20	48,94	0,01	0,03	0,07	0,23	0,00	0,06	0,00
349	2,22	0,02	1,94	7,57	0,00	0,08	0,10	0,14	0,18	0,00	0,00
352	17,25	0,26	3,47	51,91	0,09	0,17	0,28	0,12	1,45	0,00	0,03

Tab. 12.2: Quantitative EMS-Analysen der Platte A beginnend an der rauchgasnahen Seite mit Nr. 141 senkrecht zur Oberfläche

Nr.	N	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Pb
141	0,00	0,00	0,03	69,97	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,05	0,15
142	0,15	0,03	0,31	63,33	0,00	0,22	0,02	0,06	0,04	0,19	0,00
143	9,88	0,20	21,51	38,07	0,15	0,68	0,49	0,34	0,08	0,06	0,00
144	1,25	0,01	48,40	4,49	0,02	0,08	0,04	0,02	0,09	0,00	0,00
145	16,89	0,31	8,03	43,91	0,30	0,31	0,46	0,12	0,09	0,00	0,07
146	7,37	1,11	10,78	40,85	1,27	0,41	1,69	0,37	0,47	0,64	0,00
147	10,41	0,37	4,91	51,29	0,09	0,53	0,80	0,35	0,17	0,12	0,00
148	0,90	1,02	5,41	36,20	0,08	0,29	3,74	0,54	0,06	0,17	0,00
149	4,35	1,40	5,19	42,61	0,11	0,62	3,09	1,13	0,05	0,33	0,01
150	0,05	0,13	53,64	2,12	0,00	0,02	0,23	0,06	0,05	0,01	0,00
151	9,84	1,38	5,70	42,24	0,21	0,20	3,55	0,09	0,21	0,37	0,00
152	6,34	0,79	4,94	45,35	0,14	0,13	2,92	0,04	0,08	0,22	0,06
153	2,32	0,81	2,25	43,79	0,04	1,55	0,82	0,21	0,15	0,20	0,00
154	3,73	0,48	4,18	34,92	0,04	2,23	0,71	1,70	0,17	0,26	0,13
155	10,53	0,30	1,61	46,72	0,04	1,31	0,17	1,45	0,13	0,25	0,00
156	0,05	0,16	2,30	42,96	0,01	0,14	0,12	0,82	1,33	2,25	0,00
157	0,00	0,00	0,07	69,84	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00

Nr.	N	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Pb
158	0,00	0,00	0,06	68,59	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,20	0,04
159	0,00	0,00	0,03	68,95	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,04	0,04
160	0,00	0,00	0,01	67,44	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02
161	0,15	0,01	0,03	69,26	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,07	0,09
162	12,95	0,22	7,16	42,73	0,00	2,10	0,26	1,59	0,07	0,01	0,01
163	4,39	0,05	17,31	26,27	0,01	0,61	0,10	0,48	0,18	0,00	0,00
164	1,50	0,05	48,69	9,27	0,01	0,29	0,04	0,17	0,00	0,00	0,00
165	7,69	0,07	26,29	25,86	0,08	0,92	0,15	0,66	0,10	0,00	0,02
166	12,27	0,31	6,63	45,42	0,17	2,73	0,37	1,62	0,14	0,04	0,15
167	5,75	0,53	3,60	43,53	0,03	2,87	0,44	2,35	0,07	0,00	0,00
168	3,13	0,27	1,79	40,96	0,04	2,15	0,27	1,84	0,03	0,04	0,00
169	0,00	0,43	4,77	29,33	0,05	1,47	0,30	5,05	0,15	0,00	0,00
170	0,00	0,00	0,18	69,70	0,03	0,05	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00
171	0,00	0,00	0,17	69,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,02
172	0,00	0,02	0,18	69,23	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,07	0,06
173	0,00	0,00	0,19	69,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,10
174	0,00	0,00	0,17	65,46	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,05	0,10
175	8,80	0,19	9,03	29,61	0,02	0,65	0,94	0,45	0,42	0,02	0,02
176	7,32	0,13	13,54	30,13	0,03	0,50	0,42	0,29	0,35	0,09	0,00
177	0,00	0,23	25,98	24,40	0,01	0,27	0,22	0,93	0,15	0,00	0,00
178	0,00	0,67	24,79	18,34	0,00	0,11	0,13	4,95	0,07	0,09	0,00
179	0,00	0,78	24,28	21,95	0,06	0,60	0,26	3,13	0,23	0,06	0,03
180	0,22	0,10	26,52	18,18	0,01	0,45	0,15	0,26	0,27	0,05	0,00
181	0,00	0,24	1,45	44,68	0,03	0,49	0,11	1,12	0,05	0,03	0,03
182	1,86	0,47	4,83	40,94	0,03	2,45	0,31	2,12	0,20	0,01	0,00
183	0,00	0,00	0,03	69,21	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
184	0,03	0,00	0,00	69,67	0,01	0,00	0,00	0,01	0,06	0,00	0,00
185	0,00	0,01	0,00	64,75	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,19	0,02
186	0,23	0,00	0,01	64,42	0,01	0,00	0,02	0,02	0,03	0,00	0,00
187	0,00	0,00	0,02	68,72	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03	0,09	0,00
188	4,48	0,59	3,67	38,50	0,16	1,54	0,79	1,54	0,34	0,05	0,00
189	4,08	0,46	4,83	43,80	0,11	1,54	1,37	0,79	0,07	0,17	0,08
190	0,65	0,72	3,62	31,74	0,02	0,88	0,37	9,04	0,26	0,16	0,01
191	0,52	0,10	0,39	15,93	0,09	0,85	0,09	0,25	0,00	0,00	0,00
192	1,60	0,11	0,53	4,59	0,09	0,91	0,02	0,57	0,00	0,00	0,00
193	0,00	0,32	1,25	49,93	0,01	0,88	0,20	1,05	0,12	0,01	0,09
194	0,00	0,00	0,05	68,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
195	0,12	0,01	0,03	69,40	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00
196	0,00	0,00	0,04	68,23	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
197	0,00	0,00	0,03	69,85	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
198	0,00	0,00	0,03	69,51	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05
199	0,00	0,02	0,04	55,74	0,01	0,08	0,03	0,02	0,02	0,07	0,00
200	3,43	0,65	3,53	41,95	0,07	0,37	2,44	0,13	0,18	0,06	0,00
201	9,57	0,58	5,18	46,99	0,07	0,14	2,07	0,08	0,10	0,00	0,02
202	4,75	0,37	3,22	32,67	0,08	0,09	2,83	0,18	0,20	0,04	0,02
203	2,32	0,15	1,19	21,84	0,15	0,34	1,26	0,37	0,12	0,00	0,00
204	9,35	0,39	3,19	32,13	0,07	0,29	2,41	0,14	0,15	0,01	0,00
205	1,37	0,69	27,84	26,98	0,03	0,64	1,86	0,21	0,15	0,04	0,08
206	0,63	0,27	46,53	4,02	0,00	0,03	0,29	0,22	0,08	0,00	0,07
207	0,55	0,49	2,68	29,93	0,07	0,34	3,09	0,22	0,26	0,00	0,02
208	18,19	0,39	4,72	45,76	0,09	0,05	1,53	0,09	0,20	0,00	0,00
209	1,46	0,84	4,15	41,88	0,03	0,32	2,96	0,16	0,12	0,00	0,01

Nr.	N	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Pb
210	6,73	0,18	36,38	19,26	0,01	0,09	0,35	0,04	0,12	0,06	0,01
211	4,29	0,35	3,90	48,79	0,09	0,13	1,32	0,09	0,22	0,00	0,00
212	0,00	0,01	0,11	69,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
213	0,07	0,00	0,11	69,90	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02
214	0,00	0,01	0,10	70,19	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,09	0,00
215	0,00	0,00	0,05	71,90	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00
216	0,19	0,01	0,04	30,80	0,00	0,02	0,00	0,03	0,01	0,01	0,02
217	0,07	0,20	0,60	45,38	0,02	0,32	0,38	0,18	0,23	0,01	0,00
218	0,57	1,08	4,27	28,59	0,06	1,08	1,14	2,12	0,10	0,11	0,00
219	9,81	0,82	5,71	39,76	0,04	1,84	1,83	0,73	0,16	0,13	0,00
220	1,84	2,40	4,42	41,14	0,02	3,99	3,31	0,63	0,17	0,11	0,00
221	7,59	0,71	4,04	43,86	0,03	1,31	2,34	0,42	0,25	0,03	0,01
222	11,91	0,50	6,32	46,51	0,06	0,30	1,46	0,14	0,22	0,10	0,00
223	0,00	0,00	0,07	68,76	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02
224	0,00	0,01	0,08	70,75	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,08
225	0,00	0,00	0,06	71,79	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
226	0,00	0,00	0,04	71,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,08	0,00
227	0,00	0,00	0,02	68,47	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
228	0,00	0,00	0,03	68,52	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
229	0,00	0,00	0,04	49,27	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,04	0,01
230	0,73	0,00	0,06	34,77	0,05	0,09	0,06	0,06	0,03	0,00	0,00
231	0,16	0,53	3,23	30,71	0,05	1,05	4,14	0,27	0,63	0,18	0,00
232	11,48	0,23	6,54	29,83	0,03	0,28	1,97	0,10	0,15	0,01	0,06
233	2,24	0,42	2,77	29,23	0,10	0,45	2,74	0,14	0,27	0,00	0,00
234	0,51	0,47	3,47	30,36	0,06	0,75	4,56	0,17	0,19	0,00	0,14
235	0,16	0,01	0,09	66,59	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,09	0,00
236	0,00	0,00	0,08	67,49	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tab. 12.3: Quantitative EMS-Analysen der Platte B beginnend an der rauchgasnahen Seite mit Nr. 16 senkrecht zur Oberfläche

Nr.	N	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Pb
16	0,00	0,01	0,04	70,48	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,15	0,00
17	0,00	0,01	0,03	70,69	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
18	0,00	0,02	0,07	70,51	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	0,12	0,00
19	0,00	2,38	4,97	36,17	0,00	0,08	5,07	0,11	0,45	2,39	0,00
20	0,00	2,48	8,34	26,84	0,03	0,05	6,92	0,07	0,34	0,48	0,16
21	0,00	3,55	5,79	36,82	0,01	0,18	5,33	0,18	0,58	2,81	0,08
22	3,39	0,29	1,59	38,02	0,06	0,24	0,97	0,03	0,21	0,05	0,09
23	4,45	0,16	0,85	34,01	0,08	0,47	0,12	0,06	0,05	0,08	0,05
24	0,00	0,00	0,06	68,75	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00
25	0,00	0,01	0,03	68,67	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00
26	0,00	0,01	0,03	70,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
27	0,00	0,03	0,09	67,93	0,03	0,00	0,03	0,01	0,07	0,00	0,04
28	0,90	0,32	1,31	39,00	0,04	0,13	0,45	0,07	0,26	0,13	0,02
29	0,19	0,85	2,03	34,33	0,01	0,09	2,13	0,17	0,37	0,07	0,09
30	0,00	2,60	6,46	32,69	0,00	0,16	5,97	0,16	0,60	0,26	0,02
31	0,00	0,80	1,82	41,23	0,00	0,03	1,49	0,05	0,22	0,10	0,00
32	0,32	1,48	3,40	40,80	0,01	0,06	2,66	0,09	0,32	0,23	0,11
33	0,00	1,08	2,25	42,25	0,01	0,05	1,87	0,04	0,33	0,15	0,00
34	0,00	3,41	14,50	35,33	0,00	0,05	4,86	0,07	0,41	0,20	0,03

Nr.	N	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Pb
35	4,64	0,82	5,32	34,09	0,01	0,23	1,69	0,14	0,16	0,06	0,00
36	1,69	0,09	0,14	2,03	0,06	0,92	0,05	0,03	0,01	0,00	0,00
37	0,13	0,07	0,11	49,58	0,00	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04	0,00
38	0,03	0,01	0,04	38,04	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,04	0,00
39	0,07	0,01	0,05	61,49	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,06	0,00
40	0,00	0,00	0,04	62,47	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,08	0,03
41	0,19	0,00	0,08	67,80	0,01	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
42	0,00	0,00	0,08	66,89	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
43	0,00	0,00	0,11	65,39	0,02	0,00	0,02	0,00	0,27	0,06	0,03
44	11,93	0,03	0,41	36,14	0,04	0,02	0,00	0,00	32,41	0,02	0,00
45	15,43	0,01	0,47	56,48	0,03	0,03	0,00	0,00	1,34	0,06	0,01
46	21,02	0,00	0,44	57,75	0,00	0,00	0,00	0,02	1,37	0,00	0,00
47	16,85	0,00	0,65	33,46	0,04	0,02	0,01	0,01	0,48	0,08	0,15
48	13,45	0,05	3,88	48,21	0,07	0,01	0,20	0,09	2,67	0,02	0,00
49	7,05	0,07	13,94	38,81	0,10	0,00	0,28	0,11	1,42	0,03	0,00
50	11,19	0,09	9,74	41,32	0,09	0,02	0,36	0,10	2,36	0,00	0,00
51	0,31	0,00	0,10	68,52	0,00	0,00	0,00	0,00	1,14	0,00	0,00
52	0,00	0,00	0,08	68,31	0,00	0,01	0,00	0,01	0,05	0,00	0,00
53	0,00	0,00	0,07	69,38	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,05
54	0,00	0,00	0,02	53,09	0,00	0,03	0,02	0,01	0,06	0,00	0,00
55	1,15	0,02	0,38	20,12	0,06	0,61	0,05	0,04	0,02	0,00	0,02
56	1,66	0,33	1,35	26,71	0,03	0,38	0,79	0,04	0,03	0,00	0,00
57	0,00	1,41	21,40	23,25	0,09	0,01	2,19	0,28	0,29	0,01	0,02
58	0,07	1,30	21,73	22,70	0,09	0,04	2,77	0,27	0,20	0,09	0,00
59	3,12	1,45	6,62	38,83	0,09	0,00	3,60	0,13	0,17	0,07	0,03
60	4,36	1,05	4,94	38,20	0,10	0,00	3,44	0,08	0,24	0,13	0,06
61	0,05	1,34	25,01	24,47	0,08	0,07	2,12	0,18	0,16	0,00	0,00
62	0,04	1,10	13,78	19,61	0,02	0,07	3,01	0,30	0,19	0,00	0,00
63	0,00	0,02	0,17	63,59	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,07
64	0,00	0,02	0,04	69,16	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00
65	0,00	0,00	0,04	68,31	0,00	0,01	0,00	0,00	0,05	0,00	0,04
66	0,00	0,01	0,04	68,38	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05
67	22,83	0,34	4,16	48,28	0,01	0,01	0,68	0,04	0,27	0,08	0,04
68	0,11	1,16	12,34	27,00	0,03	0,02	3,49	0,26	0,93	0,12	0,00
69	0,00	1,21	17,58	26,73	0,07	0,02	2,65	0,19	0,88	0,03	0,07
70	0,11	0,82	19,60	20,80	0,07	0,01	2,53	0,19	1,55	0,22	0,00
71	1,01	1,38	10,61	29,73	0,05	0,15	2,32	0,17	3,11	0,08	0,07
72	0,97	0,89	12,51	33,03	0,09	0,03	2,00	0,13	0,23	0,00	0,03
73	2,77	1,24	10,43	30,16	0,02	0,02	3,20	0,27	0,21	0,14	0,00
74	0,00	0,01	0,12	69,42	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,16
75	0,00	0,01	0,03	69,54	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,07	0,00
76	0,00	0,02	0,08	62,34	0,02	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
77	0,56	1,50	8,68	36,28	0,01	0,01	3,64	0,21	0,39	0,04	0,00
78	0,00	0,29	29,33	10,03	0,02	0,05	1,61	0,10	0,08	0,00	0,05
79	0,83	1,00	3,80	34,51	0,04	0,19	2,54	0,15	0,10	0,03	0,02
80	0,05	0,00	0,13	69,48	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,03
81	0,00	0,01	0,08	69,20	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
82	0,00	0,00	0,10	68,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02
83	0,00	0,00	0,08	68,35	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,04
84	1,78	0,11	0,64	27,76	0,36	0,51	0,15	0,09	0,22	0,00	0,00
85	2,95	0,05	0,12	5,34	0,16	0,97	2,08	1,28	0,05	0,05	0,00
86	0,16	0,01	0,21	57,29	0,02	0,21	0,06	0,02	0,06	0,07	0,00

Nr.	N	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Pb
87	0,93	0,16	9,96	14,67	0,07	0,59	0,27	0,05	0,06	0,10	0,00
88	1,02	0,04	0,42	27,14	0,05	0,43	0,07	0,04	0,05	0,09	0,00
89	0,43	0,14	12,17	25,57	0,04	0,26	0,11	0,12	0,29	0,00	0,09
90	3,26	0,89	2,98	43,12	0,01	0,08	1,39	0,12	0,15	0,02	0,04
91	1,40	1,32	7,57	40,03	0,03	0,00	2,90	0,14	0,27	0,02	0,00
92	6,25	0,95	3,78	43,61	0,02	0,00	1,85	0,11	0,24	0,04	0,08
93	0,00	0,40	25,31	18,53	0,01	0,02	0,67	0,11	0,17	0,04	0,00
94	9,71	0,80	5,45	44,96	0,01	0,02	1,74	0,08	0,15	0,00	0,00
95	4,26	0,39	1,95	29,22	0,03	0,16	1,55	0,11	0,82	0,00	0,10
96	0,13	0,93	4,66	34,41	0,00	0,02	2,63	0,18	0,30	0,03	0,00
97	0,23	0,75	27,35	21,14	0,00	0,07	1,31	0,09	0,76	0,02	0,00
98	0,01	1,30	6,24	39,61	0,01	0,03	2,70	0,17	0,09	0,01	0,04
99	3,62	0,94	4,65	42,39	0,03	0,02	1,65	0,13	0,11	0,12	0,00
100	0,09	0,04	0,29	68,15	0,01	0,01	0,04	0,00	0,01	0,05	0,00
101	0,00	0,00	0,02	68,46	0,02	0,00	0,01	0,00	0,06	0,00	0,06
102	0,00	0,00	0,01	67,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04
103	0,03	0,00	0,01	68,75	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00
104	0,04	0,00	0,02	68,10	0,00	0,02	0,00	0,02	0,03	0,11	0,00
105	1,23	0,00	0,13	4,99	0,04	0,71	0,16	0,07	0,10	0,06	0,00
106	1,88	0,53	16,78	30,23	0,02	0,08	0,63	0,13	0,64	0,08	0,00
107	4,34	0,31	2,72	38,82	0,02	0,16	0,62	0,07	0,37	0,16	0,03
108	9,46	0,40	2,00	44,73	0,01	0,15	0,67	0,10	0,15	0,04	0,00
109	9,16	0,42	2,42	49,56	0,02	0,00	1,04	0,08	0,17	0,01	0,00
110	19,39	0,42	3,33	46,22	0,00	0,01	0,76	0,07	0,17	0,04	0,00
111	3,10	0,55	5,41	41,42	0,01	0,04	0,69	0,15	0,39	0,07	0,00
112	0,71	0,03	0,13	68,25	0,00	0,03	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00
113	0,00	0,01	0,04	69,26	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,05
114	0,00	0,03	0,01	68,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,09
115	0,15	0,00	0,02	68,42	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
116	0,00	0,01	0,06	70,88	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,12
117	0,02	0,01	0,03	70,47	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
118	4,28	0,01	0,28	63,65	0,00	0,02	0,03	0,00	0,06	0,11	0,07
119	14,03	0,02	0,99	54,57	0,01	0,00	0,06	0,01	0,41	0,03	0,00
120	0,27	0,01	0,02	86,54	0,00	0,02	0,01	0,01	0,08	0,04	0,00
121	0,00	0,02	0,00	93,16	0,00	0,02	0,01	0,01	0,06	0,02	0,00
122	7,79	0,02	0,43	66,03	0,00	0,01	0,00	0,00	2,52	0,04	0,00
123	12,42	0,00	0,83	60,60	0,00	0,03	0,03	0,01	0,93	0,03	0,08
124	4,06	0,00	3,71	51,16	0,00	0,00	0,04	0,00	13,82	0,00	0,00
125	5,47	0,05	2,61	52,75	0,03	0,01	0,17	0,04	0,23	0,06	0,00
126	10,79	0,08	4,32	49,30	0,02	0,00	0,21	0,04	0,24	0,00	0,01
127	7,16	0,05	2,03	45,43	0,38	0,00	0,12	0,03	6,55	0,00	0,00
128	0,34	0,01	0,14	68,64	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,03	0,02
129	0,00	0,01	0,07	69,98	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00
130	0,00	0,02	0,07	67,88	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
131	0,00	0,04	52,01	2,29	0,00	0,01	0,02	0,01	0,04	0,08	0,00
132	8,97	0,39	4,65	43,27	0,00	0,02	0,53	0,19	0,27	0,00	0,00
133	4,20	0,37	2,63	41,17	0,00	0,07	0,26	0,21	0,63	0,19	0,00
134	6,23	0,37	5,97	42,68	0,01	0,02	0,46	0,15	0,37	0,02	0,07
135	3,81	0,38	15,39	36,63	0,00	0,02	0,28	0,14	0,22	0,00	0,05
136	8,54	0,55	4,94	45,93	0,01	0,07	0,22	0,25	0,42	0,11	0,05
137	0,46	0,01	0,07	36,19	0,03	0,06	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00
138	0,01	0,00	0,06	65,38	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,10	0,00

Nr.	N	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Pb
139	0,01	0,00	0,02	68,15	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,10
140	0,00	0,01	0,03	68,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00

Tab. 12.4: Quantitative EMS-Analysen der Platte C beginnend an der rauchgasnahen Seite mit Nr. 237 senkrecht zur Oberfläche

Nr.	N	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Pb
237	0,00	0,00	0,02	70,50	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,11
238	0,00	0,01	0,02	69,19	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
239	0,00	0,94	4,87	36,85	0,00	0,02	8,75	0,16	0,47	0,15	0,00
240	0,00	0,53	5,18	35,70	0,00	0,03	8,38	0,23	0,52	0,07	0,00
241	0,00	0,64	5,40	34,40	0,00	0,01	9,77	0,26	0,58	0,06	0,04
242	0,00	0,82	6,33	35,25	0,03	0,02	9,73	0,22	0,55	0,08	0,04
243	0,00	0,21	14,25	27,13	0,04	0,02	12,93	0,04	0,34	0,00	0,00
244	0,64	0,15	4,68	21,52	0,00	0,00	8,64	6,59	0,68	0,00	0,00
245	0,00	0,12	8,74	30,26	0,00	0,01	12,44	0,01	1,01	0,02	0,04
246	0,00	0,00	0,23	65,21	0,04	0,00	0,14	0,00	0,01	0,00	0,00
247	0,00	0,13	0,68	46,33	0,01	0,00	1,12	0,02	0,11	0,00	0,02
248	0,00	0,42	5,91	34,62	0,00	0,02	9,01	0,10	0,60	0,00	0,00
249	0,00	0,28	17,73	22,94	0,03	0,00	10,92	0,01	0,24	0,00	0,01
250	0,00	0,57	6,41	37,97	0,00	0,03	8,92	0,05	0,80	0,16	0,02
251	0,00	0,26	4,68	31,80	0,00	0,00	8,00	0,09	0,76	0,06	0,00
252	0,00	0,53	4,55	34,89	0,00	0,00	9,31	0,12	0,86	0,04	0,07
253	0,00	0,23	2,20	37,20	0,01	0,00	4,73	0,05	0,45	0,09	0,00
254	0,08	0,00	0,10	70,97	0,00	0,00	0,06	0,02	0,02	0,00	0,00
255	0,00	0,00	0,07	69,04	0,00	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,07
256	0,00	0,00	0,06	69,25	0,00	0,01	0,00	0,00	0,07	0,03	0,09
257	0,00	0,01	0,02	70,32	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05	0,07	0,03
258	0,00	0,00	0,03	69,92	0,00	0,01	0,01	0,00	0,07	0,01	0,08
259	0,00	0,01	0,03	70,54	0,01	0,00	0,01	0,00	0,10	0,04	0,01
260	19,07	0,00	1,75	51,43	0,00	0,02	0,08	0,00	1,16	0,00	0,04
261	0,03	0,01	0,02	35,49	0,04	0,04	0,02	0,00	17,54	0,00	0,12
262	0,53	0,01	0,01	25,57	0,01	0,00	0,03	0,00	26,39	0,06	0,05
263	6,52	0,02	4,19	49,48	0,01	0,03	1,02	0,02	0,38	0,08	0,04
264	14,64	0,02	7,63	48,23	0,00	0,01	0,27	0,03	0,53	0,04	0,00
265	0,78	0,04	9,36	38,95	0,02	0,00	2,23	0,06	0,71	0,01	0,00
266	16,42	0,02	4,92	46,16	0,03	0,01	0,77	0,03	0,88	0,00	0,00
267	2,34	0,06	12,62	30,06	0,00	0,00	3,07	0,10	0,46	0,05	0,09
268	0,00	0,02	1,93	11,57	0,00	0,01	2,66	0,08	0,42	0,00	0,02
269	0,00	0,01	0,42	68,58	0,01	0,00	0,06	0,00	0,02	0,00	0,00
270	0,58	0,07	2,88	37,20	0,02	0,15	2,40	0,10	0,35	0,00	0,00
271	0,00	0,00	0,01	69,51	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
272	0,00	0,00	0,10	62,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,13	0,00
273	0,00	0,04	13,93	34,67	0,02	0,02	1,29	0,13	0,60	0,03	0,05
274	0,43	0,04	11,53	34,63	0,00	0,03	1,69	0,17	0,48	0,05	0,01
275	0,00	0,05	5,58	36,63	0,02	0,10	1,16	0,11	0,45	0,04	0,00
276	0,13	0,02	4,20	35,14	0,00	0,11	0,86	0,10	0,39	0,12	0,00
277	0,00	0,04	5,65	31,73	0,02	0,00	1,96	0,14	0,53	0,03	0,00
278	0,03	0,00	0,19	69,17	0,01	0,02	0,05	0,01	0,02	0,02	0,00
279	0,03	0,01	0,07	70,25	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
280	0,00	0,00	0,02	69,78	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03

Nr.	N	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Pb
281	0,11	0,00	0,70	55,75	0,01	0,04	0,12	0,03	0,05	0,08	0,00
282	0,31	0,04	3,93	33,27	0,05	0,27	0,89	0,12	0,47	0,10	0,00
283	0,00	0,04	5,20	42,46	0,00	0,04	0,78	0,15	0,43	0,00	0,00
284	0,48	0,03	7,07	25,14	0,01	0,07	1,18	0,18	0,38	0,00	0,02
285	0,00	0,04	4,25	40,31	0,01	0,10	0,52	0,10	0,48	0,02	0,07
286	0,29	0,01	2,23	34,29	0,01	0,17	0,34	0,10	0,41	0,00	0,02
287	0,36	0,02	2,59	33,28	0,01	0,09	0,46	0,08	0,36	0,03	0,08
288	0,22	0,01	0,53	46,86	0,02	0,11	0,11	0,02	0,05	0,00	0,10
289	0,00	0,00	0,04	66,74	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,05	0,00
290	0,00	0,00	0,02	68,44	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00
291	0,00	0,00	0,06	66,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,17	0,06
292	0,00	0,00	0,06	66,63	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01
293	1,21	0,00	0,04	7,22	0,01	0,02	0,34	0,03	0,04	0,04	0,00
294	2,06	0,02	0,58	13,67	0,10	0,47	0,21	11,10	0,67	0,06	0,00
295	2,10	0,00	0,31	47,58	0,11	0,27	0,05	0,08	0,06	0,07	0,00
296	0,60	0,01	0,58	22,64	0,05	0,68	0,06	0,04	0,22	0,04	0,01
297	0,08	0,07	8,52	10,11	0,11	0,09	10,50	0,03	0,38	0,01	0,00
298	1,26	0,01	0,22	2,45	0,07	0,77	0,10	0,02	0,03	0,00	0,00
299	1,12	0,00	0,02	0,64	0,07	0,88	0,00	0,03	0,04	0,05	0,00
300	1,28	0,00	0,01	3,01	0,02	0,87	0,01	0,02	0,05	0,00	0,04
301	1,35	0,01	0,00	0,72	0,05	0,93	0,01	0,01	0,04	0,00	0,01
302	1,21	0,02	1,53	13,44	0,09	0,66	0,29	0,09	0,14	0,00	0,00
303	0,00	0,00	0,15	69,16	0,00	0,04	0,05	0,01	0,00	0,04	0,00
304	0,00	0,02	0,10	65,99	0,03	0,01	0,05	0,00	0,04	0,00	0,02
305	0,00	0,01	0,06	68,79	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,10
306	0,00	0,00	0,08	69,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
307	0,00	0,03	4,55	40,90	0,01	0,01	0,08	0,03	2,07	0,00	0,00
308	0,00	0,01	4,15	35,11	0,01	0,08	0,05	0,06	2,40	0,09	0,04
309	0,00	0,04	3,77	40,33	0,00	0,06	0,18	0,11	1,21	0,00	0,00
310	0,00	0,02	4,99	42,11	0,01	0,00	0,16	0,07	0,62	0,00	0,05
311	0,00	0,02	11,71	33,20	0,01	0,04	0,21	0,11	0,49	0,00	0,00
312	0,00	0,01	54,20	0,20	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,05	0,04
313	0,96	0,02	2,11	28,02	0,00	0,06	0,32	0,15	0,39	0,00	0,00
314	0,00	0,04	11,43	35,97	0,00	0,05	0,26	0,14	0,45	0,04	0,06
315	0,63	0,02	9,98	28,75	0,04	0,21	0,05	0,04	0,62	0,02	0,04
316	0,12	0,01	0,48	52,16	0,02	0,01	0,03	0,05	0,05	0,01	0,00
317	0,00	0,00	0,04	66,10	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
318	0,06	0,00	0,03	69,31	0,01	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
319	0,00	0,00	0,01	70,10	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00
320	0,00	0,00	0,02	68,83	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02

Tab. 12.5: Chemische Zusammensetzung von Schlackeanbackungen aus Anlage F, D, H und I (RFA-Analysen)

	F-1	F-2	F-3	F-4	D	H	I_13	I_4
SiO ₂	33,38	32,51	36,22	37,23	39,86	42,96	43,3	37,30
TiO ₂	2,82	2,62	2,64	2,90	2,10	2,15	2,13	2,80
Al ₂ O ₃	8,91	9,22	11,91	10,92	9,62	8,56	14,61	16,61
Fe ₂ O ₃	6,33	9,46	5,18	8,26	3,76	4,10	4,5	4,67
CaO	26,26	25,18	30,72	26,12	22,18	23,54	21,85	29,00
MgO	3,26	3,18	4,20	3,91	2,25	2,78	2,94	3,51
K ₂ O	0,31	0,35	0,16	0,47	1,15	1,03	0,84	0,23

	F-1	F-2	F-3	F-4	D	H	I_13	I_4
Na ₂ O	1,09	1,23	1,09	1,72	1,50	1,52	2,76	1,12
SO ₃	0,07	0,17	0,12	0,29	0,09	0,39	k.A.	k.A.
Cl	0,05	0,11	0,06	0,11	0,04	0,04	k.A.	k.A.
ZnO	0,67	0,64	0,40	0,84	0,78	0,74	0,70	0,47
PbO	0,04	0,05	0,02	0,06	0,05	0,08	k.A.	k.A.
P ₂ O ₅	1,03	0,82	1,17	1,08	1,17	1,24	1,23	1,52

Tab. 12.6: Quantitative EMS Messungen einer Schlackeanbackung aus Anlage D

Nr.	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
SiO ₂	40,61	31,72	46,53	96,44	0,25	99,35	44,25	39,27	45,1	26,12	47,22
TiO ₂	0,31	12,77	1,64	0,02	0	0	0,26	0,54	0,61	18,64	0,33
Al ₂ O ₃	9,58	6,64	21,6	0,01	0,06	0,02	27,95	9,24	25,26	4,73	27,38
Cr ₂ O ₃	0	0,32	0,07	0	0,01	0,06	0	0	0,02	0,12	0,02
Fe ₂ O ₃	2,94	13,69	2,73	0,03	0,12	0,04	1,49	2,59	3,06	15,46	2,4
MnO	0,16	0,38	0,13	0,01	0,02	0,03	0,04	0,13	0,02	0,31	0,05
NiO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CuO	0,02	0,1	0	0	0	0,05	0,67	0	0,02	0,18	0,01
MgO	4,86	1,52	1,52	0	0	0	0,09	5,03	0,77	1,28	0,43
CaO	32,84	29,85	17,1	0,62	0,21	0	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81
Na ₂ O	4,5	1,06	2,26	0	0,01	0	2,51	4,4	2,2	0,8	2,88
K ₂ O	0,14	1,03	2,9	0,01	0,02	0	0,55	0,13	0,27	0,33	0,29
P ₂ O ₅	0,57	1,1	1,77	0	0,05	0,01	0,17	0,83	1,17	0,32	0,31
SO ₃	0	0	0,03	0,01	0,02	0	0,02	0,01	0	0,01	0
Cl	0,01	0,03	0,06	0,02	1,04	0,01	0	0	0,01	0	0
ZnO	2,57	1,08	0,11	0,1	0,1	0,03	0,35	2,72	0,26	1,14	0,32
PbO	0,12	0,06	0,06	0	0,06	0	0	0	0,02	0	0,07
Summe	99,22	101,36	98,53	97,26	1,97	99,61	93,15	79,69	93,6	84,25	96,51

Nr.	43	44	46	47	48	49	50	51	52	53	54
SiO ₂	39,34	45,68	75,12	75,34	77,74	63,77	93,79	80,68	101,73	98,78	99,33
TiO ₂	0,13	1,04	0,66	0,7	0,56	0	0,02	0,46	0,01	0,02	0
Al ₂ O ₃	9,82	21,84	4,5	4,63	3,98	0,05	0,13	1,17	0,04	0,03	0,04
Cr ₂ O ₃	0,07	0,13	0,02	0	0	0,02	0	0,04	0,02	0	0,03
Fe ₂ O ₃	2,84	2,73	4,96	4,33	4,55	0,02	0,15	3,31	0,06	0,03	0,11
MnO	0,15	0,05	0,11	0,21	0,12	0,05	0	0,11	0,03	0	0,04
NiO	0,07	0,05	0,06	0	0,01	0	0,04	0	0,04	0	0,01
CuO	0,1	0	0,35	0,35	0,23	0,01	0	0,28	0	0,06	0
MgO	4,68	1,28	0,96	0,93	0,96	0	0,03	0,72	0	0	0
CaO	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81
Na ₂ O	4,53	1,94	3,25	3,08	3,13	0,05	0,13	3,33	0,03	0,01	0,01
K ₂ O	0,11	0,26	4,69	4,84	4,73	0,03	0,1	3,85	0,02	0	0,01
P ₂ O ₅	0,3	1,2	0,15	0,13	0,08	0	0,01	0,07	0	0	0,03
SO ₃	0,02	0,04	0,02	0,01	0,04	0,06	0	0,01	0,02	0	0
Cl	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,23	0,04	0,03	0	0	0
ZnO	2,53	0,32	2,13	1,6	1,8	0,02	0,14	1,26	0,14	0,06	0,06
PbO	0,05	0,04	0,18	0,43	0,41	0	0,08	0,1	0	0,07	0
Summe	79,57	91,43	111,96	111,4	113,16	79,12	109,46	110,22	116,95	113,86	114,48

Nr.	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
SiO ₂	68,64	70,03	74,87	41,03	52,04	48,16	57,06	43,15	49,64	39,82	37,85

Nr.	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
TiO ₂	0,64	0,66	0,81	3,49	0,53	2,32	1,09	0,78	5	3,64	14,04
Al ₂ O ₃	5,34	6,8	6,98	10,07	5,08	18,22	21,72	9,35	22,45	11,34	8,83
Cr ₂ O ₃	0	0,07	0	0,28	0	0,01	0,03	0	0,05	0,61	0,09
Fe ₂ O ₃	2,7	2,66	2,87	9,45	1,11	0,95	1,98	3,7	1,87	10,62	8,79
MnO	0,11	0,11	0,11	0,23	0,14	0,06	0,1	0,15	0,05	0,28	0,25
NiO	0,02	0	0	0,11	0,01	0,02	0,09	0	0,03	0,04	0,02
CuO	0,22	0,23	0,22	0	0	0,01	0	0,07	0	0,05	0
MgO	0,78	0,75	0,82	7,29	0,83	0,27	1,7	3,01	0,41	6,04	3,62
CaO	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81
Na ₂ O	3,02	3,7	2,49	0,93	0,43	0,83	1,17	4,71	3,12	0,64	1,05
K ₂ O	4,69	4,89	4,89	0,17	0,18	13,74	15,52	1,11	2,11	2,05	1,02
P ₂ O ₅	0,1	0,4	0,26	2,55	0,22	2,94	0,69	0,29	0,21	0,73	1,91
SO ₃	0,06	0	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,05	0,04	0	0,13
Cl	0,02	0,08	0	0,07	0,02	0,14	0,02	0,01	0,01	0	0,03
ZnO	0,81	0,87	0,77	0,68	0,15	0,11	0,18	6,08	0,14	0,98	0,83
PbO	0,18	0,29	0,19	0	0,07	0,03	0	0,16	0,01	0	0,03
Summe	102,14	106,36	110,12	91,16	75,64	102,66	116,16	87,41	99,94	91,64	93,3

Nr.	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
SiO ₂	42,18	43,22	49,3	49,63	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	44,45	49,03
TiO ₂	12,84	0,92	0,59	0,16	0,02	0	0,02	0,03	0,04	0,74	0,79
Al ₂ O ₃	12,44	22,46	1,79	26,37	97,57	97,74	97,57	97,54	97,93	29,41	1,19
Cr ₂ O ₃	0	0,06	0,08	0,05	0,01	0,01	0	0,03	0	1,35	0
Fe ₂ O ₃	1,5	2,94	1,5	1,72	0,11	0,12	0,09	0,15	0,06	3,63	1,04
MnO	0,02	0	0,34	0	0	0,04	0,03	0,05	0,02	0,05	0,26
NiO	0	0	0	0,04	0,01	0,05	0,01	0	0,03	0,02	0,05
CuO	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0
MgO	0,2	1,52	0,71	0,16	0	0	0	0	0	1,08	0,87
CaO	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81
Na ₂ O	2,62	1,73	0,65	2,44	0	0	0,01	0	0	2,08	0,21
K ₂ O	0,94	0,22	0,29	0,27	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0,18	0,1
P ₂ O ₅	1,71	2,92	0,55	0,35	0,03	0,06	0,01	0	0,02	0,19	1,23
SO ₃	0,1	0,04	0,01	0,01	0	0	0,02	0	0	0,02	0,04
Cl	0,05	0,08	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0,02	0,03
ZnO	0,47	0,24	0,35	0,31	0,14	0,06	0,03	0,03	0,13	0,73	0,09
PbO	0,04	0	0,05	0,05	0	0	0,06	0,08	0,04	0	0
Summe	89,94	91,17	71,04	96,37	112,74	112,93	112,71	112,76	113,11	98,77	69,74

Nr.	78	79	80	81	82	83	84	85
SiO ₂	47,42	47,77	46,84	38,25	37,42	39,87	37,26	33,83
TiO ₂	1,34	0,39	0,58	3,83	6,09	3,72	3,29	1,52
Al ₂ O ₃	2,1	19,12	22,88	13,04	10,47	11,11	7,7	10,72
Cr ₂ O ₃	0,02	0	0,01	0,05	0,1	0,23	0,36	0,09
Fe ₂ O ₃	1,99	1,23	1,24	7,92	12,82	9,79	9,27	5,35
MnO	0,34	0,13	0,1	0,18	0,3	0,15	0,26	0,2
NiO	0	0	0	0	0,06	0,01	0	0,02
CuO	0,05	0,04	0,09	0	0,01	0,02	0	0,66
MgO	1,58	0,3	0,17	4,32	6,76	5,82	5,2	1,39
CaO	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81	14,81
Na ₂ O	0,13	1,58	2,11	1,43	0,65	1,55	0,66	0,67
K ₂ O	0,08	0,26	0,24	0,51	0,07	0,9	0,22	0,62

Nr.	78	79	80	81	82	83	84	85
P ₂ O ₅	0,83	1,65	1,85	5,42	0,45	2,46	4,83	0,16
SO ₃	0	0,03	0,02	0,08	0	0,08	0,02	0,07
Cl	0,02	0,04	0,05	0,09	0	0,07	0,09	0,01
ZnO	0,15	0,13	0,17	0,58	0,85	0,97	0,51	0,62
PbO	0,05	0	0	0,08	0,08	0	0,08	0
Summe	70,92	87,47	91,16	90,56	90,94	91,56	84,56	70,73

Tab. 12.7: Quantitative EMS Messungen der Schlackeanbackung I_13, gemessene Melilithe sind gekennzeichnet

Nr.	Melilith	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	ZnO	PbO	Summe
4	X	36,75	3,7	1,63	0,64	33,28	2,64	0,19	0	0,51	0,07	16,47	0,11	95,98
5	X	43,8	4,1	2,61	3,23	32,18	3,46	0,13	0,39	0,06	0,01	11,2	0	101,18
6		53,69	2,88	0,68	0,1	34,09	1,02	2,37	0,2	0,4	0,06	0,65	0,15	96,29
7	X	42,1	2,83	1,49	1,15	33,26	3,44	0,49	0,06	0,69	0,02	11,62	0,09	97,24
8	X	41,65	3,86	2,29	4,44	32,87	3,22	0,05	0,15	0	0,01	8,75	0	97,29
9	X	41,5	3,76	2,16	4,78	33,09	3,23	0,17	0,16	0,05	0	7,56	0,09	96,54
10		53,98	15,89	1,4	0,29	11,42	3,86	0,7	0,11	0,05	0	0,51	0,16	88,37
11		55,51	0,51	0,44	0,19	42,35	0,12	0,23	0,17	0,13	0,08	0,66	0,11	100,5
12	X	41,94	2,38	2,75	3,97	33,55	2,04	0,11	0,14	0	0,04	12,62	0	99,54
13	X	42,54	3,21	2,09	5,74	34,04	3,4	0,08	0	0,14	0	5,98	0	97,21
14		50,4	17,25	0,48	0,23	14,39	2,82	0,29	0	0,12	0,02	0,54	0	86,53
15		50,76	0,59	1,43	1,66	41,88	0,22	0,4	0,4	0,14	0	0,75	0	98,23
16		49,49	17,93	0,67	0,26	15,71	2,14	0,26	0,01	0,05	0	0,46	0,05	87,05
17	X	42,43	3,45	3,05	6,43	34,59	3,1	0,13	0,16	0	0,03	4,02	0,09	97,47
18		39,87	3,4	15,36	3,29	22,88	0,61	0,23	0,58	0,07	0	1,64	0,26	88,2
19		62,82	3,36	0,34	0,05	25,52	1,76	3,41	0,08	0,23	0,06	1,11	0,18	98,94
22		51,01	11,03	3,67	0,21	13,89	3,37	1,43	1,57	0,43	0,19	0,08	0	86,88
23		45,04	7,93	2,2	3,95	27,77	3,34	0,15	0,13	0	0	1,98	0	92,48
24	X	43,58	3,65	3,45	5,87	33,18	3,52	0,07	0,06	0,12	0,01	4,14	0	97,65
25		46,34	6,99	7,39	0,72	16,11	2,26	2,32	4,03	0,12	0,25	0,42	0,11	87,06
26	X	41,18	3,88	3,38	5,41	33,46	2,91	0,12	0,05	0,13	0	4,29	0,33	95,14
27	X	30,48	2,61	11,59	1,94	30,24	0,61	0,22	8,85	0,02	0,39	2,01	0,06	89,04
28	X	42,63	4,25	2,22	6,56	33,68	3,51	0,09	0,31	0,03	0,01	3,47	0	96,75
29		49,36	17,67	0,49	0,23	15,34	2,1	0,5	0,2	0,13	0,05	0,22	0,2	86,5
30		39,5	3,49	7,28	4,24	27,79	1,57	0,97	7,11	0,15	0,35	0,47	0,17	93,09
31		29,12	2,98	8,27	2,11	35,24	1,97	0,04	7,42	0,19	0,24	2,38	0	89,97
32		40,81	18,83	0,36	0,06	19,74	0,15	0,02	0,01	0	0,02	0,2	0	80,19
33	X	42,71	3,9	2,8	7	34,18	3,2	0,11	0,01	0,03	0,03	2,74	0	96,7
34		47,89	19,07	0,17	0,23	16,97	1,54	0,15	0	0	0,01	0,16	0	86,19
35	X	42,62	3,46	4,55	6,14	33,22	3,77	0,13	0,11	0	0	3,24	0,17	97,42
36		40,34	5,91	5,69	1,83	26,03	2,46	1,17	2,89	0,07	0,12	0,96	0,04	87,51
37	X	41,69	4,31	2,82	6,22	34,6	3,26	0,12	0,33	0,03	0,01	2,86	0,06	96,3
38		0,2	4,87	18,69	4,43	0,73	0,39	0	0	0	0	10,83	0	40,14
39		21,04	34,44	0,27	0,01	12,74	2,16	1,22	0,84	1,98	1,06	0,13	0	75,9
40	X	41,77	3,49	3,29	7,25	34,91	2,56	0,11	0,12	0,03	0,05	2,65	0	96,24
41	X	41,45	4,95	2,16	6,65	34,4	3,26	0,09	0,19	0,02	0,01	1,87	0,09	95,11
42		47,15	19	0,49	0,31	16,61	1,67	0,19	0,05	0,01	0	0,24	0	85,73

Nr.	Melilith	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	ZnO	PbO	Summe
43		40,71	5,54	8,29	9,34	23,97	0,47	0,03	0,34	0	0	0,8	0	89,48
44		13,1	5,66	0,6	0,1	5,55	30,64	7,84	0,12	0,19	40,3	0,05	0	104,16
45	X	41,65	4,4	2,36	7,18	34,31	3,22	0,1	0,19	0	0,03	2,78	0,04	96,26
46		45,94	18,73	0,89	0,14	16,98	1,55	0,21	0,03	0,01	0	0,09	0,09	84,66
47		43,24	2,78	4,67	2,19	37,02	1,8	0,03	0,27	0,74	0,05	1,38	0,04	94,23
48	X	42,73	4,91	2,18	4,69	30,42	4,22	0,28	0,22	0,07	0,01	4,17	0,26	94,17
49		48,1	15,54	2,29	0,39	16,16	2,3	0,22	0,13	0	0,02	0,31	0,29	85,76
50	X	39,04	6,27	3,29	4,97	32,44	2,77	0,06	0,56	0,03	0,01	3,66	0,02	93,12
51		38,14	9,23	5,64	2,82	24,2	2,09	0,45	2,16	0,21	0,32	0,66	0,15	86,08
52	X	39,31	5,18	3,33	5,72	35,5	2,5	0,12	0,23	0	0,05	4,12	0,06	96,14
53	X	40,21	4,8	2,55	5,82	35,31	2,76	0,03	0,14	0,06	0,04	4,42	0,02	96,16

Tab. 12.8: Berechnung der Melilith-Formel aus den quantitativen Analysen der Proben I_13 (Tab. 12.7) auf der Basis von 7 O

Nr.	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Zn	Summe:	Ca + K + Na
4	1,94	0,23	0,07	0,05	1,88	0,27	0,01	0,64	5,09	2,16
5	2,07	0,23	0,1	0,23	1,63	0,32	0,01	0,39	4,98	1,96
7	2,1	0,17	0,06	0,09	1,78	0,33	0,03	0,43	4,99	2,15
8	2,03	0,22	0,09	0,32	1,72	0,3	0	0,32	5,01	2,03
9	2,03	0,22	0,09	0,35	1,74	0,31	0,01	0,27	5,02	2,05
12	2,04	0,14	0,11	0,29	1,75	0,19	0,01	0,45	4,99	1,95
13	2,05	0,18	0,08	0,41	1,76	0,32	0,01	0,21	5,02	2,08
17	2,03	0,19	0,12	0,46	1,77	0,29	0,01	0,14	5,02	2,07
24	2,08	0,2	0,12	0,42	1,69	0,32	0	0,15	4,99	2,02
26	2,03	0,23	0,12	0,4	1,77	0,28	0,01	0,16	5	2,06
27	1,91	0,19	0,54	0,18	2,03	0,07	0,02	0,09	5,04	2,12
28	2,04	0,24	0,08	0,47	1,73	0,33	0,01	0,12	5,01	2,06
33	2,04	0,22	0,1	0,5	1,75	0,3	0,01	0,1	5	2,05
35	2,05	0,2	0,16	0,44	1,71	0,35	0,01	0,11	5,03	2,07
37	2,02	0,25	0,1	0,45	1,79	0,31	0,01	0,1	5,02	2,1
40	2,02	0,2	0,12	0,52	1,81	0,24	0,01	0,09	5,01	2,05
41	2,01	0,28	0,08	0,48	1,78	0,31	0,01	0,07	5,01	2,1
45	2	0,25	0,08	0,51	1,77	0,3	0,01	0,1	5,03	2,07
48	2,1	0,28	0,08	0,34	1,6	0,4	0,02	0,15	4,97	2,02
50	1,96	0,37	0,12	0,37	1,75	0,27	0	0,14	4,99	2,02
52	1,93	0,3	0,12	0,42	1,87	0,24	0,01	0,15	5,04	2,12
53	1,96	0,28	0,09	0,42	1,85	0,26	0	0,16	5,03	2,11

Tab. 12.9: Quantitative EMS Messungen der Schlackeanbackung I_4, gemessene Melilithe sind gekennzeichnet, Bereich a direkt am FF-Material, Bereich c an der rauchgaszugewandten Seite

Nr.	Bereich	Melilit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	ZnO	PbO	Summe
1	a		145,7	0,19	0,02	0	0,01	0	0	0	0,1	0,03	0	0	146,1
2	a		144,53	0,22	0	0	0	0,02	0	0,06	0,04	0,01	0	0,08	145
3	a		41,85	20,57	0,59	0,29	13,74	3,46	1,93	14,57	0,03	0	0,36	0,12	97,49
4	a		144,95	0,29	0	0,03	0,08	0	0	0	0,02	0	0,19	0	145,6
5	a		64,35	23,2	0,13	0	6,62	3,5	1,15	2,59	0,04	0	0,2	0,05	101,8
6	a		2,34	1,38	0,34	2,68	46,78	0,79	0,2	43,3	0,04	0,01	0,14	0	97,99
7	a		1,65	1,82	0,18	2,94	46,18	0,87	0,09	41,66	0	0	0	0,07	95,45
8	a		152,05	0,47	0,16	0	0,08	0	0,01	0,09	0,1	0,01	0	0	153
9	a		21,83	6,3	1,03	2,97	34,81	1,47	0,89	30,55	0	0,03	0	0	99,88
10	a		124,15	1,82	0,55	0,02	0,24	0,13	0,24	1,09	0,12	0,01	0,13	0	128,5
11	a		62,56	18,61	3,51	0,25	7,29	3	1,51	0,25	0,06	0,02	0	0	97,05
12	a		40,42	5,31	20,32	3,99	21,57	0,56	0	1,38	0,16	0,02	0,08	0,09	93,9
13	a		50,52	6,6	12,72	4,77	19,66	0,87	1,04	0,35	0,07	0,01	0,08	0,19	96,88
14	a		48,71	4,7	1,57	13,83	23,72	0,28	0,03	0,49	0,06	0	0,04	0,07	93,48
15	a		51,9	29,3	0,37	0,58	14,3	3,02	0,16	0	0	0	0,09	0,2	99,92
16	a		49,45	4,25	1,09	14,12	22,89	0,27	0,07	0,94	0,05	0,03	0,08	0	93,23
17	a		1,29	0,31	0,13	3,08	47,69	1,36	0,08	44,32	0,2	0	0,03	0	98,49
18	a		151,8	0,46	0,13	0,02	0,01	0,03	0	0,06	0	0,02	0,12	0	152,7
19	a		31,12	3,91	43,49	1	5,66	1,05	0,84	4,51	0,06	0	0,01	0,23	91,88
20	a		35,19	6,49	37,31	0,5	3,95	1,6	2,14	0	0	0,04	0	0	87,22
21	a		49,12	30,98	0,63	0,38	16,36	1,85	0,33	0,09	0,06	0	0,05	0,07	99,94
22	a		63,01	10,96	3,79	0,04	16,89	2,95	1,08	0,56	0,06	0,04	0,12	0,12	99,61
23	a		152,61	0,23	0,13	0	0,04	0,03	0,01	0	0	0,03	0	0,26	153,3
24	a		0,69	0,52	76,26	0,51	0,65	0,04	0	0,08	0,07	0	0,06	0,09	78,96
25	a		47,18	6,39	16,41	5,18	19,53	0,8	0,93	0,42	0,01	0	0,11	0	96,95
26	a		58,04	6,88	1,92	0	24,26	1,19	2,77	0,61	0	0,02	0,01	0	95,71
27	a		3,65	0,51	70,23	0,33	2,73	0,03	0,02	0,09	0,06	0,05	0,22	0,04	77,96
28	a		25,52	3,57	8,42	3,74	33,79	0,89	0,59	21,85	0,03	0	0	0	98,4
29	a		30,78	3,34	4,35	1,25	35,01	1	1,15	22,23	0,05	0,06	0,25	0	99,47
30	a		44,22	31,29	0,36	0,89	20,72	0,43	0,06	0,61	0,05	0,03	0,03	0,1	98,78
31	a		36,94	6,46	24,62	0,04	10,67	1,64	1,1	0,69	0	0	0	0	82,16
32	a		38,99	8,81	9,1	7,09	24,2	0,09	0,01	0,04	0,01	0	1,12	0	89,45
33	a		44,81	34,51	0,13	0,17	18,83	0,75	0,12	0,04	0,09	0,04	0,07	0,07	99,62
34	a		15,59	5,02	2,14	0,43	45,23	0,06	0,02	21,8	0,14	0,34	0,52	0,09	91,37
35	a		44,73	34,42	0,21	0,14	19,16	0,47	0,08	0	0	0,03	0	0	99,25
36	a		17,87	1,89	3,88	1,35	41,12	0,07	0	15,31	0,2	0,12	0,3	0	82,09
37	a		43,59	35,93	0,18	0,07	19,73	0,21	0,02	0,04	0	0,01	0,19	0,07	100,1
38	a		5,1	0,17	0,62	0,09	46,88	0,02	0,02	16,48	0,13	0,6	0	0	70,1
39	a		38,98	13,53	3,62	9,78	24,95	0,07	0	0,24	0	0	0,33	0,05	91,54
40	a		44,14	35,64	0,1	0,09	19,58	0,38	0,03	0,09	0,02	0	0,19	0	100,3
41	a		43,98	35,06	0,53	0,15	19,57	0,3	0,01	0,11	0	0	0	0	99,71
42	a		35,13	15,52	7,37	7,68	24,17	0,09	0	0,09	0,02	0,02	0,42	0,21	90,71
43	a		2,21	0,58	1,24	0,26	38,67	0,17	0,06	0,49	0,05	0,04	0	0	43,74
44	a		0,24	0,23	0,92	0	40	0,01	0	0,02	0,02	0	0,31	0	41,76

Nr.	Bereich	Metallith	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	ZnO	PbO	Summe
45	a	X	33,14	20,39	1,02	4,23	37,71	1,4	0,03	0,09	0,01	0,01	1,08	0,02	99,12
46	a		44,01	35,92	0,51	0,04	19,89	0,14	0	0	0,01	0,01	0	0	100,5
47	a	X	31,82	21,61	1,44	3,81	38,18	1,13	0,02	0,09	0,03	0,01	1,12	0	99,24
48	a	X	25,04	14,02	5,33	0,1	30,33	0	0,01	0,11	0,01	0	0	0,16	75,09
49	a		40,51	21,91	0,94	0	2,69	0,33	4	0,27	0,03	0	0,05	0,08	70,8
50	a		32,24	16,53	9,45	6,82	23,94	0,1	0,01	0,6	0,03	0,04	0,42	0,26	90,42
51	a		43,2	35,72	0,77	0,04	19,94	0,09	0,04	0	0	0	0,08	0	99,88
52	a		28,1	22,8	8	5,29	23,97	0,12	0	0,09	0,02	0	0,17	0,02	88,57
53	a	X	33,61	15,09	1,95	4,55	37,95	1,57	0,13	0,98	0,33	0,01	2,02	0	98,18
54	a		5,57	12,99	11,48	6,61	5,48	0,37	0,04	0	0,03	0	9,04	0	51,59
55	a	X	36,96	12,92	2,15	4,77	36,67	1,87	0,24	0,11	0	0	3,3	0,14	99,12
56	a		42,42	36,06	0,59	0,04	20,29	0,1	0,02	0,07	0,03	0	0,15	0	99,75
57	a		35,6	19,67	6,95	5,28	22,04	0,27	0,52	0,22	0,12	0	0,58	0,1	91,32
58	a		30,98	20,12	8,25	5,99	24,72	0,06	0	0,03	0	0,04	0,17	0	90,35
59	a		26,16	12,8	6,19	0,05	29,67	0	0,05	0,58	0	0,04	0,07	0	75,61
60	a		41,4	35,41	1,09	0,05	20,16	0,16	0	0,01	0	0	0	0	98,28
61	a	X	32,64	18,37	1,99	4,71	37,4	1,77	0,12	0,12	0,04	0	1,08	0	98,23
62	a		29,98	16,95	10,45	5,62	23,61	0,17	0	0,42	0	0	0,55	0,09	87,85
63	a		29,1	16,32	3,67	0,04	25,75	0,23	1,1	4,05	0,13	0,1	0	0,19	80,67
64	a		36,84	18,2	0,75	0,12	32,71	0,56	0,45	7,63	0,29	0,11	0	0	97,64
65	a		34,32	16,83	2,08	0,15	23,38	0,29	2,29	5,35	0,18	0,12	0,05	0	85,04
66	a		31,56	17,55	9,5	6,05	24,2	0,12	0	0,14	0,03	0	0,3	0	89,44
63	b		28,29	13,15	4,62	0,05	24,06	0,18	1,26	7,47	0,6	0,23	0	0,21	80,12
62	b		29,18	13,68	4,56	0,05	23,44	0,28	1,28	9,06	0,49	0,19	0,3	0,19	82,69
61	b		41,23	30,46	1,53	0,63	20,97	0,06	0,08	0	0	0	0,2	0,02	95,17
60	b		43,39	34,91	1,26	0,05	19,67	0,16	0,07	0,03	0	0	0	0,15	99,68
59	b		33,93	14,09	9,97	6,62	26,26	0,38	0,05	0,73	0	0	0,56	0,02	92,61
58	b		31,22	18,18	11,28	5,75	24,27	0,12	0	0,48	0	0,02	0,18	0,02	91,52
57	b	X	31,67	20,81	1,91	3,59	37,56	1,27	0,1	0,08	0	0	0,79	0,14	97,91
56	b		34,95	21,84	1,59	1,52	28,75	0,58	0,18	5,38	0,38	0,1	0,04	0,1	95,41
55	b		36,96	21,51	1,6	1,58	28,69	0,47	0,17	5,68	0,36	0,02	0,01	0,26	97,31
54	b		38,38	51,31	0,62	0,07	0,1	1,33	1,74	0,12	0	0,01	0,08	0,15	93,91
53	b		39,61	36,4	0,69	0,12	19,9	0,2	0,01	0,54	0	0	0,12	0	97,59
52	b		38,51	35,14	1,02	0,37	19,82	0,1	0,03	0	0	0	0,32	0,15	95,46
51	b		37,76	11,47	8,11	8,2	24,12	0,22	0	0,2	0	0,01	0,05	0,05	90,2
50	b	X	38,37	11,52	2,47	5,32	34,37	3,28	0,15	0,21	0,07	0	0,75	0,33	96,84
49	b		35,27	15,79	6,71	7,51	24,83	0,14	0	0	0,06	0	0,36	0,1	90,77
48	b		27,71	5,35	14,46	1,13	31,81	0,1	0,49	0,47	0,03	0,01	0,14	0	81,7
47	b	X	27,09	5,91	14,58	1,16	33,41	0,07	0,07	0,05	0	0,01	0,22	0	82,56
46	b		42,35	34,6	0,69	0,14	19,36	0,44	0,01	0	0	0	0,28	0,12	97,99
45	b	X	34,77	15,07	2,03	4,42	35,08	2,69	0,16	0	0,05	0	2,29	0,26	96,81
44	b	X	35,32	14,78	1,8	4,27	35,73	2,98	0,07	0,08	0	0,01	2,07	0,07	97,17
43	b	X	39,58	11,51	1,51	4,23	37,05	2,28	0,19	0,05	0,03	0	1,52	0,17	98,1
42	b		185,71	0,18	0,11	0,02	0,08	0,04	0,02	0,1	0,04	0,04	0	0,1	186,4
41	b	X	35,9	15,54	3,03	3,41	34,53	3,02	0,08	0,03	0,05	0,03	1,17	0,1	96,88
40	b		10,25	0,27	1,14	0,2	52,13	0,06	0,02	29,54	0,85	0,85	0,11	0	95,41
39	b	X	29,79	9,49	10,73	0,22	30,37	0,08	0,04	0,28	0,03	0,02	0	0,16	81,2
38	b		26,91	6,56	13,15	1,48	34,06	0,04	0	0,46	0	0	0,32	0	82,98
37	b		43,11	33,53	1,32	0,04	19,44	0,45	0,06	0,04	0	0,01	0	0,02	98,02

Nr.	Bereich	Meilith	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	ZnO	PbO	Summe
36	b	X	33,23	16,36	2,21	4,13	36,47	2,01	0,12	0	0,01	0,04	1,13	0,05	95,75
35	b	X	33,42	16,86	2,15	4,66	37,4	1,77	0,06	0,06	0	0,03	1,49	0,26	98,16
34	b		44,58	1,16	0,54	0,38	45,12	0,04	0,1	1,93	0	0,04	0	0,07	93,95
33	b	X	31,09	19,83	1,42	3,69	38,28	1,54	0,03	0	0,02	0	1,04	0	96,93
32	b	X	30,96	19,95	1,46	3,54	37,85	1,4	0,03	0,04	0,01	0,03	1,26	0	96,52
31	b	X	28,96	9,9	6,63	0,1	34,72	0,01	0,03	1,4	0	0,06	0,05	0,16	82,02
30	b		32,33	17,44	10,12	6,15	24,55	0,07	0,03	0,19	0,04	0	0,11	0,07	91,08
29	b	X	33,44	15,41	1,98	4,67	36,68	1,65	0,13	0,04	0,02	0,02	1,43	0,37	95,83
28	b	X	33	16,65	1,7	4,72	37,49	1,53	0,08	0,04	0	0	1,21	0,02	96,44
27	b	X	36,19	12,85	1,71	5,12	35,76	2,47	0,09	0,17	0	0,01	1,68	0	96,06
26	b		40,02	26,33	3,97	2,11	20,44	0,66	0,1	0,14	0,07	0,01	0	0,07	93,92
25	b		26	6,67	5,55	0,18	39,05	0,11	0,11	9,49	0,4	0,11	0,18	0,41	88,26
24	b	X	35,81	13,08	1,77	5,22	36,19	2,34	0,11	0,12	0	0,01	1,69	0,14	96,49
23	b	X	33,37	16,18	1,5	4,8	36,72	1,86	0,05	0,01	0,03	0,03	1,14	0,33	96,03
22	b		32,48	17,07	9,75	5,91	24,65	0,1	0	0,17	0,03	0,02	0,55	0,14	90,85
21	b		42,28	34,08	1,1	0,05	19,43	0,25	0,01	0,2	0,04	0,04	0,04	0	97,5
20	b		0	12,9	16,95	6,33	0,57	0,29	0,05	0,01	0	0,02	10,25	0	47,37
19	b		42,68	34,03	1,1	0,08	19,04	0,46	0,03	0,04	0,06	0,01	0	0	97,52
18	b		31,89	15,84	1,52	0,69	23,7	1,23	1,77	6,39	0,59	0,14	0,49	0,29	84,53
17	b	X	25,35	14,48	5,36	0,01	30,75	0	0,04	0,48	0,04	0,01	0,12	0	76,63
16	b	X	32,6	17,55	2,15	4,39	37,45	1,35	0,07	0,1	0,01	0	1,08	0,09	96,83
15	b		33,62	17,02	9,37	6,6	24,24	0,12	0	0,25	0,04	0	0,17	0	91,42
14	b	X	34,94	14,28	1,98	5,13	37,02	1,91	0,09	0,05	0,07	0	1,26	0	96,73
13	b	X	28,5	14,4	4,53	0,73	31,74	0,44	0,05	1,11	0,04	0,04	0,65	0	82,23
12	b		29,39	12,85	5,61	0,08	32,17	0	0,12	0,9	0	0,03	0	0,02	81,16
11	b	X	26,67	19,34	6,56	5,05	27,58	0,63	0,02	0,16	0	0	1,52	0,07	87,6
10	b	X	29,97	20,27	1,93	4,22	38,03	0,9	0	0,05	0,07	0	1,06	0	96,5
9	b	X	34,49	19,29	2,16	4,58	39,26	0,94	0	0	0	0,02	0,96	0,12	101,8
8	b	X	32,66	18,04	1,91	4,45	37,57	1,33	0,04	0,04	0,07	0	1,18	0	97,29
7	b		25,56	9,36	1,32	1,23	51,95	0,1	0,05	1,1	0,89	0,05	0,18	0	91,79
6	b	X	32,85	13,66	1,29	5,76	41,32	0,33	0,02	0,75	0,05	0	1,05	0	97,09
5	b	X	33,4	16,4	1,88	5	38,76	0,98	0	0,09	0	0,01	1,47	0	97,98
4	b	X	30,48	20,67	1,79	3,75	38,63	1,01	0,02	0	0	0,01	0,84	0,21	97,4
3	b	X	29,46	13,85	3,58	1,99	31,2	1,17	0,06	2,18	0,11	0,11	1,23	0,33	85,25
2	b		28,09	14,99	5,43	0,19	30,83	0,06	0	0,22	0	0	0,12	0,07	80
1	b		23,76	22,5	12,04	6,52	18,74	0,15	0	0,85	0	0	1,78	0	86,33
1	c		14,19	4,75	36,45	3,27	17,6	0,29	0,01	0,25	0	0,05	7,19	0	84,05
2	c	X	38,19	9,69	2,07	5,71	36,48	1,98	0,02	0,04	0,05	0	4,8	0,26	99,28
3	c	X	37,17	12,17	1,75	5,52	35,85	2,09	0,11	0,14	0,05	0	2,83	0,02	97,69
4	c	X	26,66	12,95	7,06	0,09	30,92	0	0	0,42	0,08	0	0,22	0,07	78,46
5	c		31,14	18,49	10,51	5,87	24,6	0,13	0,01	0,4	0	0	0,33	0,28	91,75
6	c	X	25,36	13,29	6,7	0,03	30,98	0,03	0,02	0,29	0,04	0	0,03	0,07	76,84
7	c		44,12	30,73	1,95	0,25	18,53	0,89	0,18	0,17	0,08	0,02	0,35	0	97,25
8	c	X	36,72	13,01	2,05	5,97	37,3	1,9	0,11	0,05	0	0,03	1,67	0,07	98,85
9	c		50,21	0,24	0,28	0,61	46,69	0	0,01	0,23	0,05	0,03	0,11	0	98,45
10	c	X	36,38	12,84	2,17	5,87	37,22	1,89	0,12	0,1	0,01	0	1,39	0	97,98
11	c	X	25,93	11,64	8,85	0,09	30,29	0,03	0,02	0,29	0	0,01	0,17	0	77,32
12	c	X	36,74	13,03	2,58	5,51	36,02	2,08	0,15	0,17	0,02	0	1,29	0	97,59
13	c	X	38,42	9,49	1,56	6,34	36,36	2,08	0,17	0	0,05	0	2,7	0,05	97,22

Nr.	Bereich	Melilith	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	ZnO	PbO	Summe
14	c		48,72	1,7	0,76	1,21	45,01	0,14	0,02	0,1	0,78	0,02	0	0,09	98,54
15	c		37,04	13,69	8,36	6,83	27,62	0,71	0,06	0,06	0,06	0,01	0,81	0,17	95,41
16	c	X	38,89	9,52	1,08	6,93	36,87	2,08	0,1	0	0	0,01	2,76	0,1	98,31
17	c		40,69	27,26	2,98	0,34	20,53	0,95	0,23	0,01	0,01	0,01	0,38	0	93,39
18	c		29,97	5,62	12,5	1,39	34,61	0,07	0,05	0,31	0,03	0,01	0,45	0,32	85,33
19	c	X	38,62	10,47	1,81	5,95	35,84	2,45	0,16	0,05	0	0	2,16	0,05	97,55
20	c	X	35,79	14,06	4,8	5,63	33,09	1,43	0,09	0,16	0,11	0,02	2,24	0,19	97,61
21	c	X	36,36	12,96	1,77	5,73	37,31	1,65	0,06	0,04	0,03	0,01	2,49	0,23	98,64
22	c		9,27	1,91	0,95	73,35	7,98	0,1	0,07	0,24	0,09	0,01	1,29	0	95,24
23	c	X	35,85	14,13	1,67	5,49	38,01	1,46	0,05	0,06	0,04	0	1,92	0,05	98,7
24	c	X	30,57	14,74	2,63	4,09	34,36	1,59	0,11	2,11	0,64	0,11	1,4	0,05	92,4
25	c		15,52	6,03	3,58	0,17	42,8	0,1	0,05	22,3	0,63	0,66	0,07	0	91,91
26	c	X	36,94	13,06	2,24	5,67	36,71	1,92	0,1	0,01	0,02	0	1,67	0,14	98,48
27	c		39,85	15,81	1,56	4,9	33,25	1,83	0,08	0,15	0,09	0	2,55	0	100
28	c		38,53	12,55	5,74	7,83	29,36	0,89	0,04	0,03	0,41	0,05	1,01	0,1	96,52
29	c		27,43	27,74	0,72	1,04	21,15	6,48	1,3	0,44	8,68	0	0,46	0	95,43
30	c		34,5	12,59	9,68	7,11	27,24	0,33	0	2,41	0,22	0	0,67	0,19	94,94
31	c	X	40,31	7,91	1,71	6,85	35,96	2,14	0,11	0,13	0	0	3,24	0,05	98,4
32	c		9,6	1,09	1,09	0,56	48,03	0,35	0,04	15,82	0,11	0,11	0,39	0,05	77,23
33	c		0,12	0,03	0	0,01	39,64	0,11	0,05	0,09	43,26	0,02	0	0	83,33
34	c		0,11	0,02	0,1	0,03	42,73	0,02	0,02	0,27	39,91	0,04	0	0	83,24
35	c		45,69	17,09	1,46	1,01	30,54	0,39	0,12	0	0,35	0	0,29	0	96,94
36	c		27,47	5,36	14,91	1,76	33,45	0,09	0	0,74	0,05	0,02	0,5	0	84,35
37	c		29,34	24,99	1,03	1,4	37,46	1,82	0,3	0,07	2,15	0	0,76	0	99,34
38	c		0,7	0,02	0	0	41,58	1,02	0,08	0,49	38,18	0,01	0,38	0	82,47
39	c		0,16	0,47	0,29	0,01	4,07	0,09	0,03	0,1	19,17	0,04	0,37	0	24,81
40	c	X	40,05	8,39	1,04	5,36	36,24	2,02	0,04	0,05	0,04	0	7,38	0,12	100,7

Tab. 12.10: Berechnung der Melilith-Formel aus den quantitativen Analysen der Proben I_4 (Tab. 12.9) auf der Basis von 7 O, Bereich a direkt am FF-Material, Bereich c an der rauchgaszugewandten Seite

Nr	Bereich	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Zn	Summe:	Ca + K + Na
45	a	1,53	1,11	0,04	0,29	1,86	0,12	0	0,04	4,98	1,99
47		1,47	1,18	0,06	0,26	1,89	0,1	0	0,04	4,99	1,99
48		1,57	1,03	0,28	0,01	2,03	0	0	0	4,92	2,03
53		1,61	0,85	0,08	0,32	1,95	0,15	0,01	0,07	5,04	2,1
55		1,73	0,71	0,08	0,33	1,84	0,17	0,01	0,11	5	2,03
61		1,53	1,02	0,08	0,33	1,88	0,16	0,01	0,04	5,04	2,05
57	b	1,49	1,15	0,07	0,25	1,89	0,12	0,01	0,03	5	2,01
50		1,82	0,64	0,1	0,38	1,74	0,3	0,01	0,03	5,02	2,06
47		1,65	0,43	0,74	0,11	2,19	0,01	0,01	0,01	5,14	2,2
45		1,66	0,85	0,08	0,31	1,8	0,25	0,01	0,08	5,04	2,06
44		1,68	0,83	0,07	0,3	1,82	0,27	0	0,07	5,05	2,1

Nr	Bereich	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Zn	Summe:	Ca + K + Na
43		1,84	0,63	0,06	0,29	1,85	0,21	0,01	0,05	4,95	2,07
41		1,7	0,87	0,12	0,24	1,75	0,28	0	0,04	5,01	2,04
39		1,76	0,66	0,53	0,02	1,93	0,01	0	0	4,91	1,94
36		1,6	0,93	0,09	0,3	1,88	0,19	0,01	0,04	5,03	2,08
35		1,58	0,94	0,08	0,33	1,89	0,16	0	0,05	5,04	2,06
33		1,48	1,11	0,06	0,26	1,95	0,14	0	0,04	5,04	2,09
32		1,48	1,12	0,06	0,25	1,94	0,13	0	0,04	5,03	2,07
31		1,71	0,69	0,33	0,01	2,2	0	0	0	4,94	2,2
29		1,62	0,88	0,08	0,34	1,9	0,15	0,01	0,05	5,03	2,06
28		1,58	0,94	0,07	0,34	1,92	0,14	0	0,04	5,03	2,07
27		1,73	0,73	0,07	0,37	1,83	0,23	0,01	0,06	5,02	2,07
24		1,71	0,74	0,07	0,37	1,85	0,22	0,01	0,06	5,03	2,08
23		1,6	0,92	0,06	0,34	1,89	0,17	0	0,04	5,03	2,07
17		1,56	1,05	0,28	0	2,03	0	0	0,01	4,92	2,03
16		1,55	0,99	0,09	0,31	1,91	0,12	0	0,04	5,02	2,04
14		1,66	0,8	0,08	0,36	1,89	0,18	0,01	0,04	5,03	2,07
13		1,63	0,97	0,22	0,06	1,95	0,05	0	0,03	4,91	2
11		1,42	1,21	0,29	0,4	1,57	0,06	0	0,06	5,01	1,63
10		1,44	1,14	0,08	0,3	1,95	0,08	0	0,04	5,03	2,04
9		1,55	1,02	0,08	0,31	1,89	0,08	0	0,03	4,98	1,98
8		1,55	1,01	0,08	0,31	1,91	0,12	0	0,04	5,01	2,03
6		1,59	0,78	0,05	0,41	2,14	0,03	0	0,04	5,04	2,17
5		1,58	0,91	0,07	0,35	1,96	0,09	0	0,05	5,01	2,05
4		1,45	1,16	0,07	0,27	1,96	0,09	0	0,03	5,02	2,06
3		1,65	0,91	0,17	0,17	1,87	0,13	0	0,05	4,96	2
2	c	1,8	0,54	0,08	0,4	1,84	0,18	0	0,17	5,02	2,03
3		1,76	0,68	0,07	0,39	1,81	0,19	0,01	0,1	5	2,01
4		1,62	0,92	0,36	0,01	2,01	0	0	0,01	4,92	2,01
6		1,57	0,97	0,35	0	2,05	0	0	0	4,95	2,06
8		1,71	0,71	0,08	0,41	1,86	0,17	0,01	0,06	5,02	2,04
10		1,71	0,71	0,09	0,41	1,88	0,17	0,01	0,05	5,02	2,05
11		1,61	0,85	0,46	0,01	2,02	0	0	0,01	4,96	2,02
12		1,73	0,72	0,1	0,39	1,82	0,19	0,01	0,04	5,01	2,02
13		1,82	0,53	0,06	0,45	1,85	0,19	0,01	0,09	5,01	2,05
16		1,82	0,53	0,04	0,48	1,85	0,19	0,01	0,1	5,01	2,04
19		1,82	0,58	0,07	0,42	1,81	0,22	0,01	0,07	5,01	2,04
20		1,7	0,79	0,19	0,4	1,68	0,13	0,01	0,08	4,98	1,82
21		1,71	0,72	0,07	0,4	1,88	0,15	0	0,09	5,01	2,03
23		1,68	0,78	0,07	0,38	1,9	0,13	0	0,07	5	2,04
24		1,59	0,9	0,11	0,32	1,91	0,16	0,01	0,05	5,05	2,08
26		1,73	0,72	0,09	0,39	1,84	0,17	0,01	0,06	5	2,02
31		1,89	0,44	0,07	0,48	1,81	0,19	0,01	0,11	4,99	2,01
40		1,87	0,46	0,04	0,37	1,81	0,18	0	0,25	4,99	2

Tab. 12.11: Quantitative EMS Messungen eines Belags auf SiC-Platte aus Anlage G, beginnend mit Nr. 7 an der rauchgaszugewandten Seite

Nr.	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	0,25	0,08	0,34	0,56	9,07	0,45	1,09	0,1	0,09	0,12	0,9	5,09
TiO ₂	0,05	0	0,04	0	0,07	0,07	0	0	0,06	0	0,06	0,34
Al ₂ O ₃	0,02	0	0,02	0,04	2,22	0,14	0,03	0,01	0,01	0,02	0,07	0,36
Cr ₂ O ₃	0,02	0	0	0,07	0,03	0,05	0,01	0,02	0,01	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0,21	0,14	0,13	0,24	0,43	0,2	0,05	0,08	0,2	0,11	0,17	0,76
MnO	0	0	0	0	0,15	0,01	0	0,04	0	0	0	0,08
NiO	0,01	0	0,02	0	0	0,05	0,03	0,04	0	0	0	0,02
CuO	0,07	0,06	0,05	0	0	0	0	0	0,05	0,04	0,08	0,05
MgO	0	0	0,01	0,02	0,76	0,02	0,29	0	0	0	0,06	0,8
CaO	40,98	41,27	41,36	39,86	38,13	40,64	26,13	40,46	41,46	40,26	35,86	34,1
Na ₂ O	0,21	0,04	0,08	0,11	0,34	0,08	0,19	0,02	0,11	0,05	0,07	0,19
K ₂ O	0,03	0,02	0	0	0,1	0	0	0,03	0,03	0,02	0	0,04
P ₂ O ₅	0,07	0,08	0,01	0,02	0,09	0,04	0,03	0	0,06	0,02	0,06	0,59
SO ₃	43,23	42,18	34,24	38,75	29,11	40,71	16,69	44,36	43,06	41,88	40,53	33,56
Cl	0,08	0,01	0,03	0,05	0,12	0,05	0	0,03	0,14	0,02	0,04	0,12
ZnO	0,1	0,31	0,4	0,44	4,73	0,57	0,44	0,63	0,52	0,41	0,66	1,92
PbO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe	85,34	84,2	76,73	80,16	85,35	83,09	44,98	85,83	85,79	82,93	78,55	78,03

Nr.	19	20	21	22	23	24	25	26	19	20	21	22
SiO ₂	27,05	2,71	30,71	36,52	41,3	122,52	122,97	142,12	27,05	2,71	30,71	36,52
TiO ₂	0,87	1,26	0,89	0,44	0,21	0	0,02	0	0,87	1,26	0,89	0,44
Al ₂ O ₃	3,94	27,97	2,19	1,19	0,76	0,68	0,14	0,01	3,94	27,97	2,19	1,19
Cr ₂ O ₃	0,08	0,15	0,03	0,01	0,26	0	0,02	0,02	0,08	0,15	0,03	0,01
Fe ₂ O ₃	1,61	4,21	2,31	1,83	0,91	0,3	0,26	0,06	1,61	4,21	2,31	1,83
MnO	0,17	1,05	0,3	0,26	0,14	0	0	0,04	0,17	1,05	0,3	0,26
NiO	0,02	0,17	0,04	0,11	0,04	0	0,01	0,05	0,02	0,17	0,04	0,11
CuO	0,08	0,11	0	0,06	0	0	0	0	0,08	0,11	0	0,06
MgO	4,33	2,78	5,66	5,23	4,86	0,42	0,04	0	4,33	2,78	5,66	5,23
CaO	35,44	16,38	33,55	33,47	29,75	0,34	0,13	0,06	35,44	16,38	33,55	33,47
Na ₂ O	0,77	1,76	1,02	1,01	1,25	0,14	0,34	0	0,77	1,76	1,02	1,01
K ₂ O	0,12	0,29	0,09	0,11	0,12	0,03	0	0	0,12	0,29	0,09	0,11
P ₂ O ₅	6,7	10,08	3,47	0,43	0,33	0,02	0	0	6,7	10,08	3,47	0,43
SO ₃	0,78	0,92	0,58	0,26	0,26	0,1	0,17	0,05	0,78	0,92	0,58	0,26
Cl	0,4	1	0,42	0,15	0,26	0,03	0,08	0	0,4	1	0,42	0,15
ZnO	11,37	21,09	13,07	17,93	19,21	0,4	0,19	0,21	11,37	21,09	13,07	17,93
PbO	0,15	0,97	0	0,05	0,03	0,02	0	0,16	0,15	0,97	0	0,05
Summe	93,87	92,89	94,31	99,06	99,68	125	124,39	142,79	93,87	92,89	94,31	99,06

Tab. 12.12: Bulkzusammensetzung von Belägen

Für die Analysen aus Anlage G wurden Schmelztabletten erstellt, die in der EMS analysiert wurden, da für RFA Analysen zu wenig Material zur Verfügung stand. Somit sind quantitative Werte der volatilen Elemente wie Na, Cl und S sind auf Grund der Probenpräparation zu gering. Analyse 1 und 2 stammen aus Warnecke (2004). Analyse 1 sind gemittelte Werte von Belägen aus 17 MVAs aus dem Feuerraum und Analyse 2 sind ebenso gemittelte Werte von Belägen auf dem FF-Material im 1. Zug.

	1	2	G_A	G_B	G_C
SiO ₂	30,4	18,6	30	30	21
TiO ₂	2,7	2,5	2	3	2
Al ₂ O ₃	9,6	7,2	9	13	10
Fe ₂ O ₃	9,8	7	4	7	4
CaO	30,5	29,4	35	24	37
MgO	2,5	2,2	4	5	4
K ₂ O	1,2	3,8	3	2	3
Na ₂ O	1,9	3,4	3	3	2
SO ₃	3,1	15,65	3	0	1
Cl	0,7	1,7	0	0	0
ZnO	1,4	3,3	4	10	8
PbO	0,2	0,2	0	0	0
P ₂ O ₅	3,1	3,1	3	3	8

Tab. 12.13: EMS-Analysen der Melilithe in den versinterten Belägen aus Anlage G und A

Anlage	Anlage G_A													
Nr.	59	60	61	62	63	64	5	6	7	8	39	55	57	58
SiO ₂	44,89	35,67	33,89	35,49	33,35	39,68	30,85	37,92	33,91	41,65	34,19	27,05	35,48	29,96
TiO ₂	0	0,03	0,08	0,02	0	0	1,14	0,29	0,2	0,04	0,26	5,95	3,92	0,79
Al ₂ O ₃	0,12	0,06	0,1	0,02	0,02	0,14	6,92	3,43	2,3	1,19	1,28	5,05	3,59	2,93
Cr ₂ O ₃	0,05	0,1	0,06	0,03	0,19	0	0,39	0,18	0,04	0,07	0,4	0,38	0	0,23
Fe ₂ O ₃	0,88	1,45	2,05	0,9	0,91	1,57	3,08	2,69	2,07	1,47	1,93	5,55	3,06	4,53
MnO	0	0,07	0,08	0,06	0,01	0	0,26	0,07	0,1	0,09	0,14	0,38	0,14	0,07
NiO	0,06	0,08	0,13	0,15	0,14	0,12	0,11	0,06	0,08	0,03	0,01	0,08	0,08	0,06
CuO	0,08	0,1	0,02	0	0,07	0,17	0,09	0,05	0,08	0	0	0,06	0,06	0,02
MgO	0,37	0,56	0,57	0,52	0,32	0,87	3,15	2,71	2,18	4,65	3,67	3,71	3,28	2,54
CaO	23,43	28,38	28,7	32,8	33,12	27,12	22,21	31,89	32,46	33,06	30,72	25,41	31,53	28,98
Na ₂ O	1,89	5,08	1,43	1,48	1,74	2,63	2,37	2,51	2,06	1,62	0,9	2,19	2,44	1,62
K ₂ O	2,1	0,61	0,17	0,14	0,32	0,48	0,09	0,09	0,09	0,04	0,06	0,03	0,09	0,02
P ₂ O ₅	0,07	0,09	0,12	0,07	0,11	0,09	0,11	0,18	0,14	0,1	0,09	0	0	0,01
SO ₃	0,06	0,02	0	0,01	0,03	0,02	0,04	0,04	0	0,04	0,05	0	0	0
Cl	1,5	2,76	0,57	0,54	1,17	1,01	0,18	0,06	0,03	0,04	0,17	0,04	0,02	0,16
ZnO	20,37	20,26	20,69	25,56	23,62	21,03	18,56	18,05	17,27	18,25	16,49	16,57	15,2	16,51
PbO	0,21	0,09	0,26	0,12	0,14	0,21	0,07	0	0,1	0,08	0	0	0	0
Summe	96,08	95,39	88,91	97,92	95,26	95,15	89,62	100,21	93,11	102,42	90,37	92,46	98,9	88,44

Anlage	Anlage G_A			Anlage G_B					Anlage G_D					
Nr.	61	109	110	25	26	32	33	36	22	23	28	29	30	65
SiO ₂	37,66	37,49	36,16	39,73	37,81	39,74	38,61	41,29	36,52	41,3	32,69	31,75	32,36	34,37
TiO ₂	0,4	0	0	0,37	0,39	0,04	0,07	0	0,44	0,21	0,01	0,02	0,02	1
Al ₂ O ₃	1,79	0,07	0,22	1,72	0,85	0,14	0,25	0,18	1,19	0,76	0,01	0,03	0,03	2,63
Cr ₂ O ₃	0,15	0,02	0,03	0,07	0	0,06	0,06	0,09	0,01	0,26	0	0,07	0,05	0,08
Fe ₂ O ₃	2,47	0,6	0,84	0,87	2,07	0,24	0,23	0,07	1,83	0,91	0,23	0,16	0,27	3,07
MnO	0,15	0	0	0,18	0,34	0,05	0,01	0	0,26	0,14	0	0,07	0,06	0,5
NiO	0,05	0,63	0,09	0,11	0,11	0	0	0	0,11	0,04	0,13	0,04	0,05	0,1
CuO	0,04	0,02	0,13	0,07	0,06	0,03	0,1	0	0,06	0	0	0,01	0,02	0,13
MgO	4,99	0,32	0,14	4,83	5,61	3,84	4,28	4,09	5,23	4,86	3,56	2,12	3,35	6,84
CaO	30,5	33,41	32,27	35,37	33,38	36,2	36,97	35,91	33,47	29,75	35,87	38,56	36,62	31,78
Na ₂ O	1,91	1,06	1,21	1,09	0,98	0,79	0,72	1	1,01	1,25	0,55	0,35	0,48	1,02
K ₂ O	0,04	0	0	0,09	0,05	0,05	0,05	0,08	0,11	0,12	0	0	0,01	0,07
P ₂ O ₅	0,03	0	0,19	0,08	0,4	0,25	0,22	1,6	0,43	0,33	0,05	0,1	0,21	1,34
SO ₃	0	0,19	0,08	0,22	0,28	0,07	0,09	0,15	0,26	0,26	0,02	0,04	0,09	0,19
Cl	0,09	0	0	0,11	0,05	0,06	0,05	0,12	0,15	0,26	0,04	0,07	0,01	0,13
ZnO	16,65	23,07	23,15	12,08	12,88	13,7	12	13,02	17,93	19,21	15,53	11,58	14,16	16,23
PbO	0	0	0	0,17	0	0,06	0,11	0,1	0,05	0,03	0	0	0	0,07
Summe	96,94	96,88	94,52	97,15	95,28	95,29	93,83	97,71	99,06	99,68	88,7	84,94	87,8	99,56

Anlage	Anlage G_D													
Nr.	69	70	77	86	78	79	80	81	82	84	85	37	26	27
SiO ₂	24,52	39,53	29,23	31,57	32,79	32,73	34,3	34,27	32,92	32,73	34,61	35,99	40,71	35,14
TiO ₂	1,34	0,09	1,66	1,14	1,17	1,8	1,94	1,98	1,79	2,23	1,64	0,18	0,05	0,13
Al ₂ O ₃	1,52	0,34	6,17	16,19	19,44	19,25	20,83	20,81	19,83	20,02	21,38	2,37	0,33	0,65
Cr ₂ O ₃	0,13	0,01	0,06	0,09	0,02	0,04	0,08	0,05	0,07	0,11	0	0,04	0	0,1
Fe ₂ O ₃	5,35	0,53	2,14	1,03	1,02	1,08	1,57	1,32	1,25	1,23	1,24	0,53	0,2	0,97
MnO	0,82	0	0,21	0,08	0,04	0	0,08	0,04	0,24	0,1	0	0,04	0,02	0,16
NiO	0,21	0,11	0,03	0	0,06	0	0,02	0	0	0	0	0	0,07	0,01
CuO	0,08	0	0,05	0,03	0,02	0	0	0,02	0	0,14	0,07	0,05	0,07	0,08
MgO	3,78	3,93	3,9	3,02	2,65	3,24	2,94	3,04	3,25	2,68	2,77	5,53	5,74	4,41
CaO	27,04	34,06	30,85	33,83	34,5	31,71	22,54	23,69	25,04	29,54	29,81	34,71	35,5	30,96
Na ₂ O	0,64	1,09	1,11	2,52	3,3	3,94	6,59	6,35	5,83	4,89	5,44	0,91	0,74	0,51
K ₂ O	0,07	0,07	0,12	0,2	0,25	0,22	1,86	1,29	1,47	0,81	0,93	0,17	0,02	0,02
P ₂ O ₅	0,22	0,51	0,1	0,33	0,29	0,44	0,66	0,38	0,58	0,57	0,58	0,03	0	0,07
SO ₃	0,22	0,11	0,38	0,26	0,42	0,25	0,19	0,18	0,28	0,27	0,31	0,4	0,12	0,05
Cl	0,13	0,13	0,23	0,17	0,14	0,04	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,26	0,03	0,04
ZnO	19,46	18,98	12,77	7,1	3,5	1,21	0,71	0,89	0,72	0,51	1,04	13,04	13,86	14,81
PbO	0,03	0	0,03	0	0,03	0,12	0,04	0,01	0,12	0,02	0	0,06	0,05	0
Summe	85,55	99,48	89,01	97,57	99,66	96,07	94,42	94,41	93,47	95,93	99,9	94,32	97,51	88,12

Anlage	Anlage G_D										Anlage A		
Nr.	96	99	141	142	100	104	191	199	203	204	1	2	3
SiO ₂	27,41	39,64	39,93	46,91	37,65	28,12	21,71	30,52	37,01	40,72	38,79	37,23	33,86
TiO ₂	3,29	0,26	0,06	0,07	0,21	0,95	0,25	3,25	0,3	0,01	0,14	0	0,01
Al ₂ O ₃	3,39	1,1	0,86	0,23	2,26	7,26	6,76	1,56	1,09	0,79	3,26	1,21	1,33
Cr ₂ O ₃	0,06	0	0,09	0,13	0	0,04	0,02	0,03	0,13	0	k.A.	k.A.	k.A.
Fe ₂ O ₃	4,75	1,19	1,02	0,56	1,51	2,03	7,99	5,39	1,91	0,35	1,76	1,06	1,07
MnO	0,17	0,15	0	0	0,15	0,38	0,08	0,48	0,23	0	k.A.	k.A.	k.A.
NiO	0,09	0,01	0,08	0,02	0	0,03	0,05	0	0,07	0	k.A.	k.A.	k.A.

Anlage	Anlage G_D										Anlage A		
CuO	0,19	0,07	0	0	0	0	0	0,09	0	0	k.A	k.A	k.A
MgO	6,34	6,24	4,85	6,13	5,01	5,6	2,09	5,56	6,94	5,55	1,65	0,64	0,36
CaO	24,98	34,96	34,99	31,91	33,55	30,31	23,12	28,36	34,55	36,2	32,83	32,97	33,79
Na₂O	1,2	0,99	1,2	1,02	0,95	1,38	2,12	0,75	0,82	0,89	2,88	2,04	1,46
K₂O	0,2	0,23	0,08	0,21	0,12	0,11	0,15	0,1	0,07	0,03	0,14	0,13	0,11
P₂O₅	0,26	0,2	0,83	0,3	0,2	4,18	0,24	0,13	1,18	0,17	0,31	0,25	0,06
SO₃	0,34	0,32	0,17	0,14	0,22	0,86	2,13	0,57	0,28	0,08	0,03	0,02	0,01
Cl	0,32	0,23	0,13	0,34	0,2	0,37	0,22	0,19	0,21	0,05	0,02	0,43	0,06
ZnO	20,11	15,92	19,97	15,4	14,29	16,47	10,88	15,03	14,93	15,49	16,36	21,26	22,69
PbO	0,05	0,08	0	0	0	0,17	0	0,05	0	0,18	k.A,	k.A,	k.A,
Summe	93,15	101,6	104,25	103,36	96,32	98,26	77,8	92,07	99,71	100,52	98,17	97,24	94,81

Tab. 12.14: Berechnung der Melilith-Formel aus den quantitativen Analysen aus Tab. 12.13 auf der Basis von 7 O

	Nr.	Si	Al	Fe	Mg	Zn	Ca	Na	K	Ca + K + Na	Summe
Anlage G_A	59	2,33	0,01	0,04	0,03	0,78	1,31	0,19	0,14	1,64	4,83
	60	2,01	0	0,07	0,05	0,84	1,71	0,55	0,04	2,3	5,27
	61	2,01	0,01	0,1	0,05	0,9	1,82	0,16	0,01	1,99	5,06
	62	1,94	0	0,04	0,04	1,03	1,92	0,16	0,01	2,09	5,14
	63	1,9	0	0,04	0,03	0,99	2,02	0,19	0,02	2,23	5,19
	64	2,14	0,01	0,07	0,07	0,84	1,57	0,28	0,03	1,88	5,01
	5	1,76	0,46	0,15	0,27	0,78	1,36	0,26	0,01	1,63	5,05
	6	1,91	0,2	0,11	0,2	0,67	1,73	0,25	0,01	1,99	5,08
	7	1,87	0,15	0,1	0,18	0,7	1,92	0,22	0,01	2,15	5,15
	8	2,02	0,07	0,06	0,34	0,65	1,72	0,15	0	1,87	5,01
	39	1,93	0,09	0,09	0,31	0,69	1,86	0,1	0	1,96	5,07
	55	1,53	0,34	0,26	0,31	0,69	1,54	0,24	0	1,78	4,91
	57	1,8	0,21	0,13	0,25	0,57	1,71	0,24	0,01	1,96	4,92
	58	1,77	0,2	0,22	0,22	0,72	1,83	0,19	0	2,02	5,15
	61	1,95	0,11	0,11	0,38	0,64	1,69	0,19	0	1,88	5,07
	109	2,02	0	0,03	0,03	0,92	1,93	0,11	0	2,04	5,04
	110	2	0,01	0,04	0,01	0,95	1,91	0,13	0	2,04	5,05
Anlage G_B	25	2	0,1	0,04	0,36	0,45	1,91	0,11	0,01	2,03	4,98
	26	1,97	0,05	0,09	0,44	0,5	1,87	0,1	0	1,97	5,02
	32	2,05	0,01	0,01	0,3	0,52	2,01	0,08	0	2,09	4,98
	33	2,02	0,02	0,01	0,33	0,46	2,08	0,07	0	2,15	4,99
	36	2,09	0,01	0	0,31	0,49	1,95	0,1	0,01	2,06	4,96
Anlage G_D	22	1,89	0,07	0,08	0,4	0,69	1,86	0,1	0,01	1,97	5,1
	23	2,07	0,04	0,04	0,36	0,71	1,6	0,12	0,01	1,73	4,95
	28	1,89	0	0,01	0,31	0,66	2,22	0,06	0	2,28	5,15
	29	1,9	0	0,01	0,19	0,51	2,47	0,04	0	2,51	5,12
	30	1,88	0	0,01	0,29	0,61	2,28	0,05	0	2,33	5,12
	65	1,79	0,16	0,13	0,53	0,62	1,77	0,1	0	1,87	5,1
	69	1,59	0,12	0,29	0,37	0,93	1,88	0,08	0,01	1,97	5,27
	70	2,01	0,02	0,02	0,3	0,71	1,86	0,11	0	1,97	5,03
	77	1,66	0,41	0,1	0,33	0,54	1,88	0,12	0,01	2,01	5,05
	86	1,55	0,93	0,04	0,22	0,26	1,77	0,24	0,01	2,02	5,02

	Nr.	Si	Al	Fe	Mg	Zn	Ca	Na	K	Ca + K + Na	Summe
	78	1,54	1,07	0,04	0,19	0,12	1,73	0,3	0,01	2,04	5
	79	1,56	1,08	0,04	0,23	0,04	1,62	0,36	0,01	1,99	4,94
	80	1,64	1,17	0,06	0,21	0,02	1,15	0,61	0,11	1,87	4,97
	81	1,63	1,17	0,05	0,22	0,03	1,21	0,59	0,08	1,88	4,98
	82	1,61	1,14	0,05	0,24	0,03	1,31	0,55	0,09	1,95	5,02
	84	1,56	1,13	0,05	0,19	0,02	1,51	0,45	0,05	2,01	4,96
	85	1,58	1,15	0,05	0,19	0,03	1,46	0,48	0,05	1,99	4,99
	37	1,9	0,15	0,02	0,43	0,51	1,96	0,09	0,01	2,06	5,07
	26	2,04	0,02	0,01	0,43	0,51	1,9	0,07	0	1,97	4,98
	27	1,99	0,04	0,05	0,37	0,62	1,88	0,06	0	1,94	5,01
	96	1,57	0,23	0,23	0,54	0,85	1,53	0,13	0,01	1,67	5,09
	99	1,95	0,06	0,05	0,46	0,58	1,84	0,09	0,01	1,94	5,04
	141	1,95	0,05	0,04	0,35	0,72	1,83	0,11	0	1,94	5,05
	142	2,18	0,01	0,02	0,42	0,53	1,59	0,09	0,01	1,69	4,85
	100	1,94	0,14	0,07	0,38	0,54	1,85	0,1	0,01	1,96	5,03
	104	1,55	0,47	0,09	0,46	0,67	1,8	0,15	0,01	1,96	5,2
	191	1,51	0,55	0,47	0,22	0,56	1,73	0,29	0,01	2,03	5,34
	199	1,72	0,1	0,25	0,47	0,63	1,72	0,08	0,01	1,81	4,98
	203	1,89	0,07	0,08	0,53	0,56	1,89	0,08	0	1,97	5,1
	204	2	0,05	0,01	0,41	0,56	1,9	0,09	0	1,99	5,02
Anlage A	1	1,97	0,2	0,07	0,13	0,61	1,79	0,28	0,1	2,17	5,15
	2	1,98	0,08	0,05	0,05	0,81	1,88	0,21	0,1	2,19	5,16
	3	1,89	0,09	0,05	0,03	0,9	2,02	0,16	0,1	2,28	5,24

Tab. 12.15: Quantitative EMS Messungen senkrecht durch den Belags auf der SiC-Platte C aus Anlage G mit Franklinit. Beginnend an der rauchgaszugewandten Oberseite bei Messpunkt Nr. 96

Nr.	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109
SiO ₂	27,41	3,86	29,39	39,64	37,65	22,89	27,05	8,47	28,12	3,72	0,11	10,34	3,69	0,26
TiO ₂	3,29	14,17	0,57	0,26	0,21	0,87	1,18	1,97	0,95	0,4	0,01	0,22	1,03	0,07
Al ₂ O ₃	3,39	2,18	2,87	1,1	2,26	5,09	8,69	10,6	7,26	0,32	0,01	0,39	0,26	0,04
Cr ₂ O ₃	0,06	0	0	0	0	0,52	1,1	0,09	0,04	0,01	0,02	0,03	0,1	0,04
Fe ₂ O ₃	4,75	9,41	1,46	1,19	1,51	2,29	2,79	4,57	2,03	1,8	0,66	32,07	50,63	3,27
MnO	0,17	1,52	0,25	0,15	0,15	0,23	0,39	1,23	0,38	0,2	0,01	0,48	1,97	0,09
NiO	0,09	0,62	0,22	0,01	0	0,1	0,13	0,15	0,03	0,07	0	0,18	0,3	0,03
CuO	0,19	0,34	0	0,07	0	0	0,03	0,21	0	0,04	0,01	0,32	0,27	0,05
MgO	6,34	1,61	14,93	6,24	5,01	4,9	4,98	3,46	5,6	0,31	0	11,33	5,04	0,35
CaO	24,98	9,31	21,21	34,96	33,55	26,79	22,68	29,22	30,31	22,68	40,33	11,64	2,39	0,07
Na ₂ O	1,2	0,45	1,08	0,99	0,95	1,38	1,9	1,45	1,38	0,38	0,1	0,76	0,99	0,12
K ₂ O	0,20	0,25	0,11	0,23	0,12	0,17	0,17	0,06	0,11	0,05	0,02	0,03	0,09	0,01
P ₂ O ₅	0,26	0,14	0,32	0,2	0,2	5,75	1,88	13,92	4,18	1,94	0,09	0,11	0	0,01
SO ₃	0,34	0,32	0,21	0,32	0,22	1,06	0,63	2,17	0,86	3,62	36,54	2,82	0,24	0,06
Cl	0,32	0,72	0,36	0,23	0,2	0,61	0,39	1,13	0,37	1,08	0,07	0,07	0,07	0,55
ZnO	20,11	19,1	8,48	15,92	14,29	18,94	19,59	13,35	16,47	4,63	0,66	14,16	22,78	0,73
PbO	0,05	0,26	0,06	0,08	0	0,21	0,17	0	0,17	0	0	0	0	0
Summe	93,15	64,26	81,52	101,59	96,32	91,8	93,75	92,05	98,26	41,25	78,64	84,95	89,85	5,75

Nr.	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123
SiO ₂	0,36	0,87	0,37	0,19	1,22	0,42	0,78	2,39	1,36	1,35	1,73	2,85	2,12	1,94
TiO ₂	0,25	0,23	0,12	0,05	0,13	0,11	0,18	0,05	0,15	0,14	0,13	0,12	0,16	0,21
Al ₂ O ₃	0,05	0,09	0,02	0,01	0,1	0,09	0,11	0,33	0,14	0,18	0,18	0,26	0,38	0,54
Cr ₂ O ₃	0,02	0	0,06	0	0,05	0,04	0,09	0	0,04	0,05	0,01	0,07	0,1	0,09
Fe ₂ O ₃	28,55	60,47	42,13	6,23	25,7	63,98	62,46	19,45	42,59	62	58,42	57,82	64,48	56,84
MnO	0,63	0,46	0,42	0,18	0,41	0,32	0,66	0,29	0,54	0,68	0,53	0,47	0,35	0,46
NiO	0,09	0,01	0	0	0,09	0	0	0,02	0	0,15	0,08	0	0	0
CuO	0,19	0,33	0,01	0,09	0,07	0,18	0,24	0,04	0,18	0,14	0,36	0,33	0,44	0,29
MgO	2,2	2,58	2	0,6	1,23	1,33	1,79	1,61	1,71	3,03	1,32	3,21	3,02	3,13
CaO	0,17	0,27	0,21	0,07	0,22	0,32	0,33	0,12	0,24	0,29	0,46	0,4	0,36	0,48
Na ₂ O	0,33	0,57	0,71	0,17	0,46	0,23	0,44	0,65	0,5	0,63	0,41	0,92	1,17	1,03
K ₂ O	0,03	0,03	0,01	0	0,02	0,11	0,03	0,01	0,05	0,04	0,06	0,06	0,07	0,05
P ₂ O ₅	0	0	0,02	0	0,06	0,07	0,06	0,04	0,02	0,05	0	0	0,01	0,04
SO ₃	0,05	0,01	0,12	0	0,06	0,12	0,06	0,03	0,1	0,04	0,03	0,12	0,12	0,08
Cl	0,33	0,05	0,16	0,47	0,42	0,09	0,04	0,45	0,18	0,04	0,05	0,03	0,08	0,1
ZnO	8,66	20,7	21,69	0,83	9,11	17,56	21,68	6,16	15,62	22,32	21,81	19,37	16,06	17,96
PbO	0,06	0	0	0	0	0	0	0,1	0,08	0	0,03	0,03	0	0
Summe	41,97	86,67	68,05	8,89	39,35	84,97	88,95	31,74	63,5	91,13	85,61	86,06	88,92	83,24

Nr.	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137
SiO ₂	30,54	8,11	16,03	0,94	4	1,31	0,59	0,12	0,73	2,18	18,76	1,13	0,52	5,29
TiO ₂	0,23	0,33	0,25	0,69	0,23	0,64	0,41	0,09	0,34	0,65	4,25	0,75	0	0,83
Al ₂ O ₃	3,78	0,75	0,92	0,38	0,79	0,4	0,1	0,01	0,38	0,14	2,45	0,27	0,04	0,68
Cr ₂ O ₃	0,13	0,13	0,14	0,18	0,03	0	0,08	0,02	0,06	0,03	0,26	0,35	0	0,11
Fe ₂ O ₃	16,47	48,84	15,21	44,23	11,07	61,57	59,78	4,91	28,99	15,12	25,53	24,12	1,05	35,71
MnO	0,17	0,58	0,18	0,76	0,27	0,58	0,49	0,07	0,35	0,46	0,15	0,48	0,04	0,53
NiO	0,1	0,03	0	0,16	0,07	0,01	0,09	0	0,08	0	0,06	0,11	0	0,08
CuO	0,2	0,16	0,1	0,07	0,12	0,22	0,15	0,09	0,11	0,13	0,05	0,12	0,14	0,27
MgO	3,95	2,91	1,88	0,66	1,1	2,75	3,14	0,13	2,08	0,35	3,74	1,51	0,03	2,81
CaO	25,25	6,27	22,44	3,95	2,89	0,8	4,02	38,28	20,15	27,9	20,5	16,89	39,65	12,66
Na ₂ O	1,87	1,09	0,99	0,2	0,95	0,86	0,74	0,07	0,68	0,14	1,01	0,39	0,16	0,51
K ₂ O	0,1	0,05	0,11	0,03	0,07	0,01	0,05	0	0,01	0,02	0,19	0,02	0,01	0,05
P ₂ O ₅	0,13	0,08	0,16	1,06	1,4	0,18	0,11	0,1	0,06	0,02	0,14	0,04	0,06	0,91
SO ₃	0,07	0,1	0,16	0,36	0,09	0,12	4,2	32,88	11,81	23,11	2,07	15,06	32,9	1,71
Cl	0,02	0,06	0,15	0,25	0,15	0,06	0,03	0	0,07	0,07	0,3	0,04	0,03	0,11
ZnO	15,09	22,48	14,97	20,75	3,6	23,09	16,94	2,18	12,46	7,17	13,2	12,71	0,73	21,25
PbO	0	0	0,08	0,01	0,09	0	0,07	0	0	0	0,01	0	0	0,08
Summe	98,1	91,97	73,77	74,68	26,92	92,6	90,99	78,95	78,36	77,49	92,67	73,99	75,36	83,59

Nr.	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
SiO ₂	30,2	4,77	4,82	39,93	46,91	111,23	150,74	150,02	114,86	101,66	121,16	128,3	121,53
TiO ₂	0,36	0,64	0,56	0,06	0,07	0,03	0	0,03	0	0,06	0,02	0,03	0
Al ₂ O ₃	3,11	1,12	0,55	0,86	0,23	0,82	0,05	0,04	0,38	0,42	0,66	0,61	0,65
Cr ₂ O ₃	0,07	0,09	0,11	0,09	0,13	0,15	0	0,03	0,04	0	0	0	0,01
Fe ₂ O ₃	5,62	3,99	3,21	1,02	0,56	0,19	0	0,12	0,11	0,16	0,24	0,39	0,21
MnO	0,27	0,07	0,14	0	0	0	0,02	0	0,07	0,01	0,03	0	0
NiO	0,05	0,05	0,02	0,08	0,02	0	0,02	0,03	0	0,07	0	0	0
CuO	0,14	0,12	0,11	0	0	0	0,02	0,12	0	0,03	0,08	0,05	0
MgO	4,46	0,43	0,39	4,85	6,13	1,35	0	0	0,12	0,12	0,34	0,42	0,34
CaO	30,05	40,9	46,37	34,99	31,91	4,11	0,01	0,01	0,44	0,88	0,28	0,37	0,43

Nr.	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
Na ₂ O	1,65	0,73	0,27	1,2	1,02	0,26	0	0	0,04	0,1	0,11	0,11	0,02
K ₂ O	0,14	0,07	0,07	0,08	0,21	0,29	0	0	0,15	0,35	0,09	0,05	0,01
P ₂ O ₅	0,68	17,05	22,96	0,83	0,3	0,06	0	0,02	0,01	0,01	0	0	0,04
SO ₃	0,3	10,54	2,21	0,17	0,14	0,2	0	0	0,32	0,24	0,63	0,35	0,73
Cl	0,17	1,17	1,22	0,13	0,34	0,35	0,01	0	0,72	1,25	0,2	0,03	0,17
ZnO	15,49	2,74	3,1	19,97	15,4	1,63	0,13	0,22	0,54	0,09	0,43	0,13	0,03
PbO	0,1	0	0	0	0	0	0,11	0	0	0	0,15	0	0,01
Summe	92,86	84,48	86,11	104,26	103,37	120,67	151,11	150,64	117,8	105,45	124,42	130,84	124,18

Nr.	152	153	154	155
SiO ₂	96,21	114,11	114,68	129,55
TiO ₂	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	0,54	0,67	0,58	0,58
Cr ₂ O ₃	0	0,04	0,01	0,06
Fe ₂ O ₃	0,58	0,08	0,08	0,12
MnO	0,04	0,03	0,01	0,04
NiO	0	0,11	0	0,03
CuO	0,06	0,14	0,21	0
MgO	0,24	0,39	0,28	0,36
CaO	0,28	0,47	0,31	0,23
Na ₂ O	0,03	0,04	0,06	0,04
K ₂ O	0,12	0,11	0,14	0,09
P ₂ O ₅	0,03	0,01	0	0,01
SO ₃	0,5	0,19	0,66	0,37
Cl	0,25	0,58	0,42	0,31
ZnO	0,1	0,1	0,27	0,24
PbO	0	0	0,05	0
Summe	98,98	117,07	117,76	132,03

Tab. 12.16: Quantitative EMS-Messungen des versinterten, etwa 600 µm Si-reichen, braunen Belags auf FF-Platte aus der Biomasseverbrennungsanlage C

Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	ZnO	PbO	Summe
2	61,46	0,1	17,07	1,75	0,23	2,25	3,5	0,31	18,29	2,38	0,02	0,1	0,65	0	108,11
3	55,09	0,04	4,38	0,98	0,53	1,23	29,72	0,26	5,9	0,64	0,02	0,05	0,28	0	99,12
4	57,03	0,16	0,98	0,65	0,36	0,74	36,66	0,91	4	0,39	0	0,04	0,39	0	102,31
5	69,16	0,41	3,43	1,36	0,52	1,93	5,46	1,46	13,13	0,39	0	0	1,3	0	98,55
6	70,83	0,34	4,03	1,25	0,55	2,16	5,15	1,96	13,75	0,68	0	0,04	1,44	0	102,18
7	67,56	0,4	11,37	1,45	0,19	1,71	3,01	0,95	15,95	0,49	0,07	0,36	1,18	0,06	104,75
8	68,61	0,29	6,71	0,81	0,31	1,45	9,67	1,73	13,13	1,11	0,01	0,03	1,21	0,14	105,21
9	20,85	0,28	0,76	0,92	0,3	0,15	5,72	0,18	13,65	0,39	0,08	0,13	1,3	0,06	44,77
10	24,86	0,29	1,26	1,51	0,35	0,22	5,51	0,22	11,89	0,28	0,08	0,12	1,18	0,02	47,79
11	2,56	0,31	0,12	0,61	0,13	0,02	4,82	0,06	10,17	0,23	0,1	0,04	1,26	0,09	20,52
12	71,98	0,34	4,75	0,77	0,22	1,2	5,26	1,65	11,98	0,31	0,08	0,05	1,77	0,01	100,37
13	56,09	0,25	2,33	0,82	0,21	0,72	19,31	1,02	8,99	0,34	0,11	0,08	1,35	0,05	91,67
14	71,29	0,41	5,39	0,88	0,21	0,85	5,05	1,69	13,33	0,27	0,01	0,16	1,46	0,01	101,01
15	45,38	0,16	1,62	0,3	0,12	0,37	30,13	1,46	6,22	5,73	0,63	0,04	0,77	0	92,93

Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	ZnO	PbO	Summe
16	63,23	0,29	3,7	0,58	0,19	0,93	16,52	0,76	6,65	0,27	0,04	0,09	1,1	0,07	94,42
17	65,66	0,13	10,68	0,56	0,14	2,3	4,9	0,47	16,46	0,36	0,08	0,02	2,15	0	103,91
18	50,22	0,22	17,05	0,58	0,06	0,72	0,97	0,25	20,73	0,13	0,09	0,16	1,02	0,03	92,23
19	59,45	0,36	9,78	0,48	0	0,2	1,33	0,57	13,61	0,03	0,01	0,02	1,16	0,15	87,15
20	56,96	0,17	37,42	0,14	0	0,06	0,1	0,5	12,61	0,04	0,05	0,65	0,14	0	108,84
21	70,31	0,41	8,22	0,51	0,05	0,41	2,62	1,12	12,48	0,13	0	0	0,99	0,04	97,29
22	43,21	0,18	38,18	0,26	0,06	0,37	1,7	0,96	7,77	0,12	0	0,03	0,71	0	93,55

Tab. 12.17: EMS-Messungen der Syntheseprodukte des Hydrothermal-Experiments

	Nr.	SiO ₂	Cl	CaO	ZnO	Summe
Hydrothermal-Experiment	7	37,85	0,00	36,43	24,75	99,03
	8	38,17	0,00	36,00	24,95	99,12
	9	37,55	0,00	36,66	25,36	99,58
	10	39,36	0,00	36,59	24,52	100,47
	11	37,37	0,00	36,07	25,18	98,63
	12	13,95	0,00	36,51	25,14	75,60
	13	40,20	0,00	34,88	24,15	99,23
	14	51,80	0,00	49,19	0,00	100,99
	15	57,10	0,00	18,13	25,10	100,32
	16	57,07	0,00	17,99	24,22	99,28
	17	51,27	0,00	48,58	0,89	100,75
	18	51,80	0,00	48,28	0,76	100,84
	19	54,35	0,00	25,89	0,16	80,40
	20	53,09	0,00	26,17	0,11	79,37
	21	0,00	0,02	0,00	0,21	0,23
	22	0,06	0,00	0,00	0,01	0,07
	23	57,07	0,00	17,83	24,53	99,43
	29	58,27	0,00	18,08	24,69	101,04
	30	45,69	0,00	13,91	21,04	80,64
	31	55,78	0,00	18,27	23,96	98,01
	32	55,98	0,00	17,94	24,63	98,56
	33	1,01	0,25	3,31	2,23	6,80
	34	53,03	0,00	48,50	0,00	101,53
	35	10,31	0,00	47,85	0,00	58,16
	36	63,21	0,00	0,00	0,39	63,60
	37	0,04	0,00	30,59	0,01	30,65
	38	31,86	0,00	0,95	0,28	33,09
	39	0,15	0,00	0,00	0,06	0,21
	40	0,92	0,06	8,84	4,00	13,82
	41	36,55	0,00	36,56	25,21	98,32
	42	22,85	0,00	16,11	17,42	56,38
	47	13,57	0,00	12,14	14,73	40,44
	48	36,07	0,00	35,88	24,97	96,92
	49	25,45	0,00	23,84	20,58	69,87

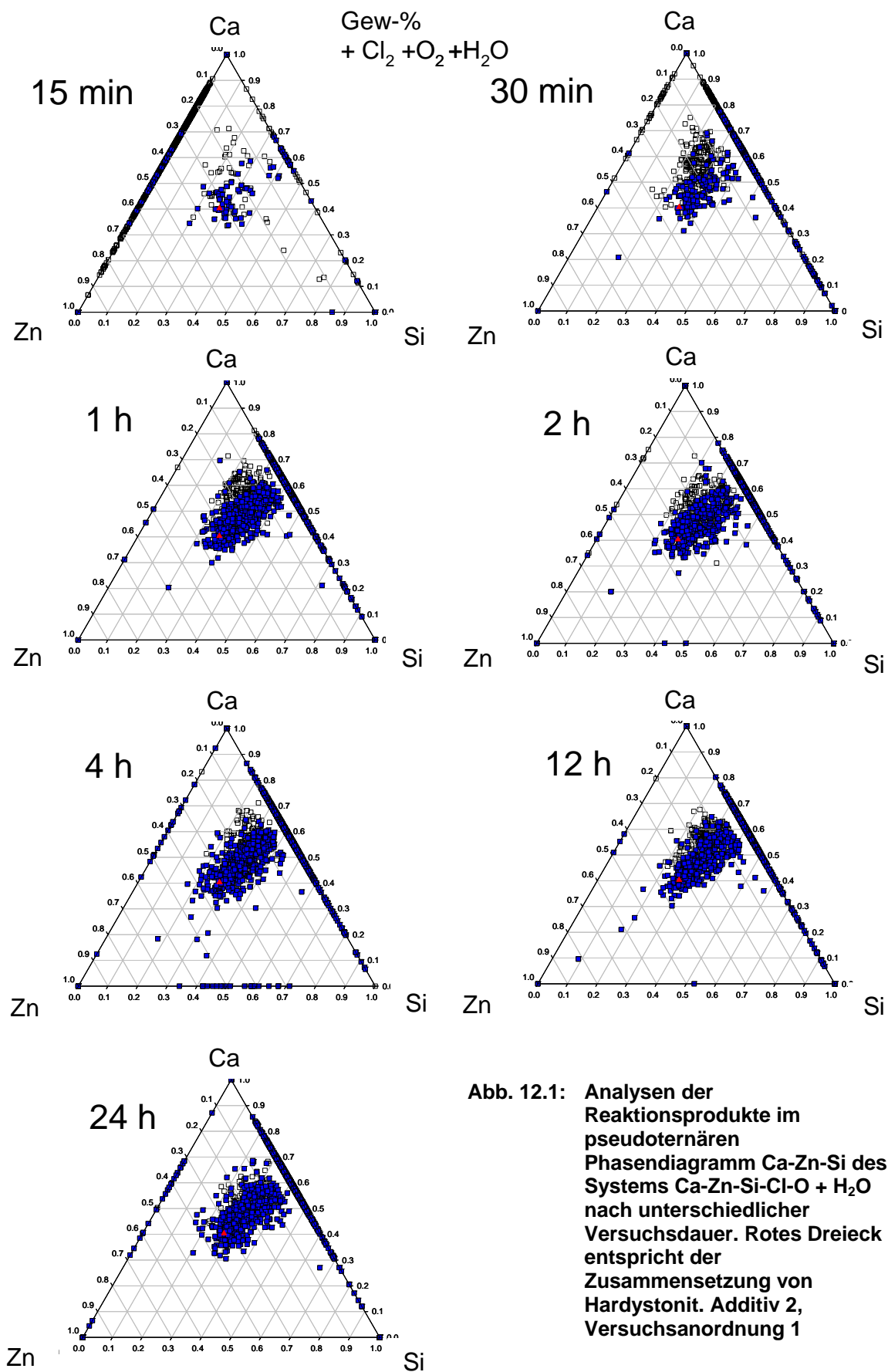


Abb. 12.1: Analysen der Reaktionsprodukte im pseudoternären Phasendiagramm Ca-Zn-Si des Systems Ca-Zn-Si-Cl-O + H₂O nach unterschiedlicher Versuchsdauer. Rotes Dreieck entspricht der Zusammensetzung von Hardystonit. Additiv 2, Versuchsanordnung 1

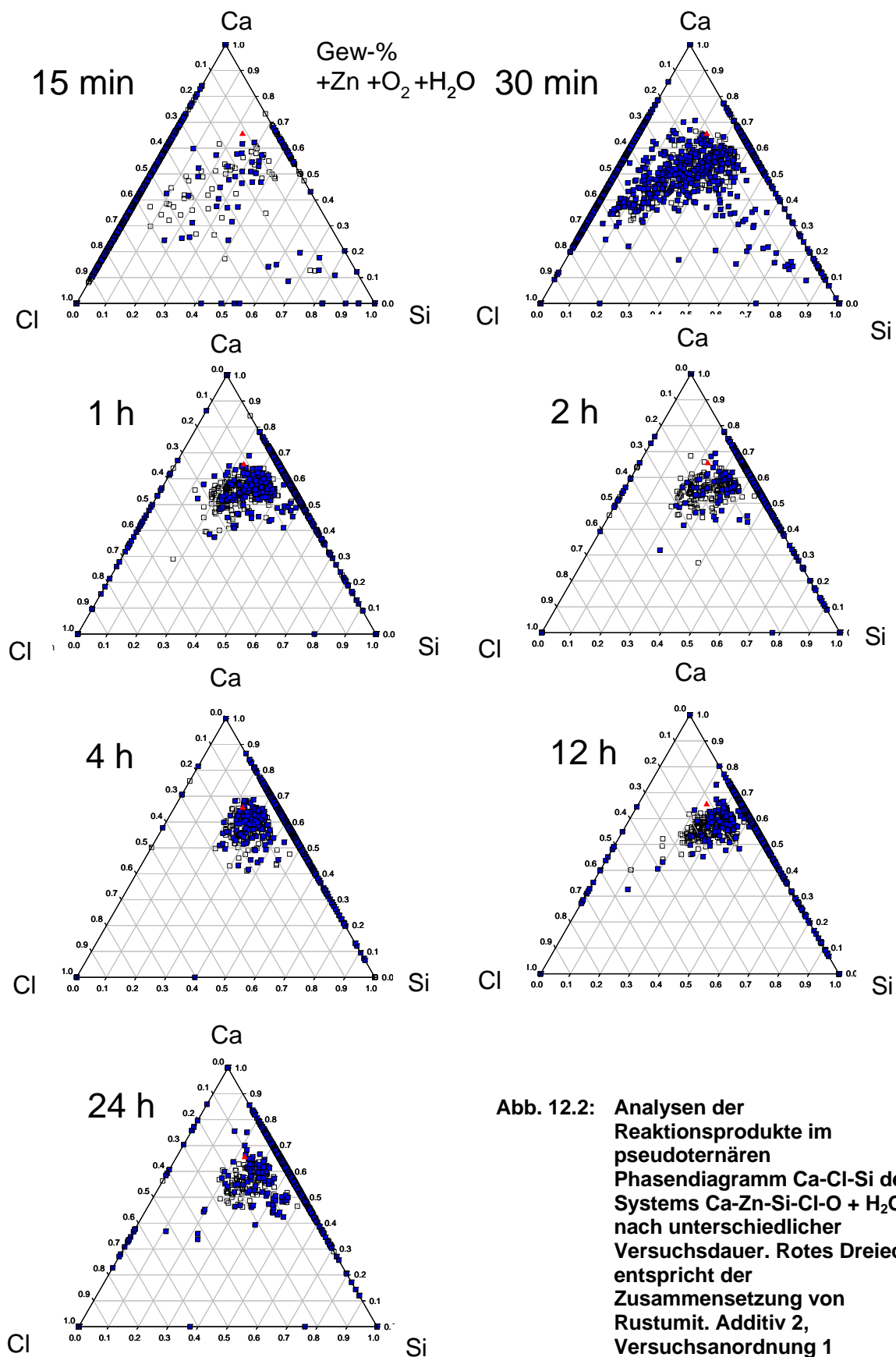
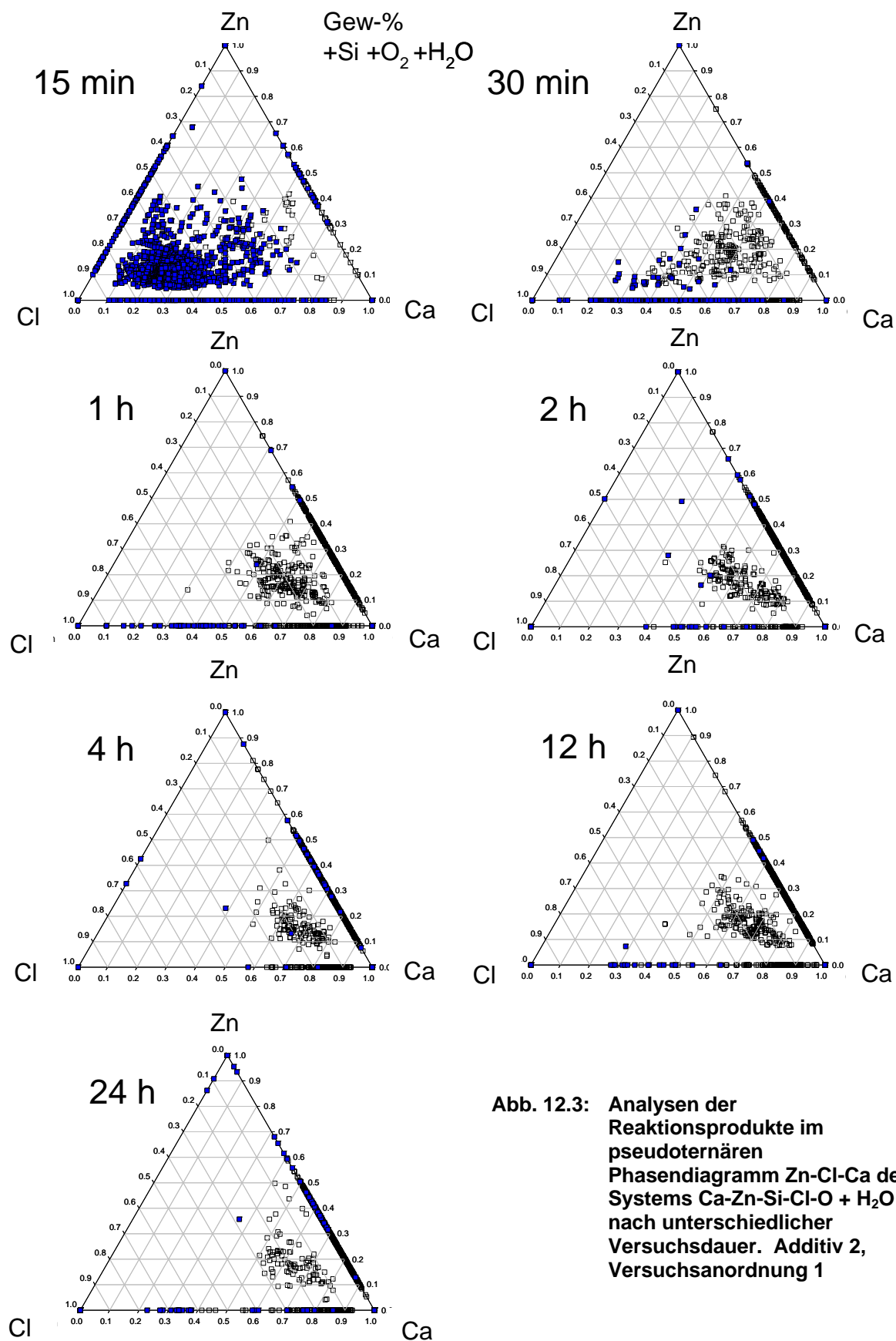


Abb. 12.2: Analysen der Reaktionsprodukte im pseudoternären Phasendiagramm Ca-Cl-Si des Systems Ca-Zn-Si-Cl-O + H₂O nach unterschiedlicher Versuchsdauer. Rotes Dreieck entspricht der Zusammensetzung von Rustumit. Additiv 2, Versuchsanordnung 1



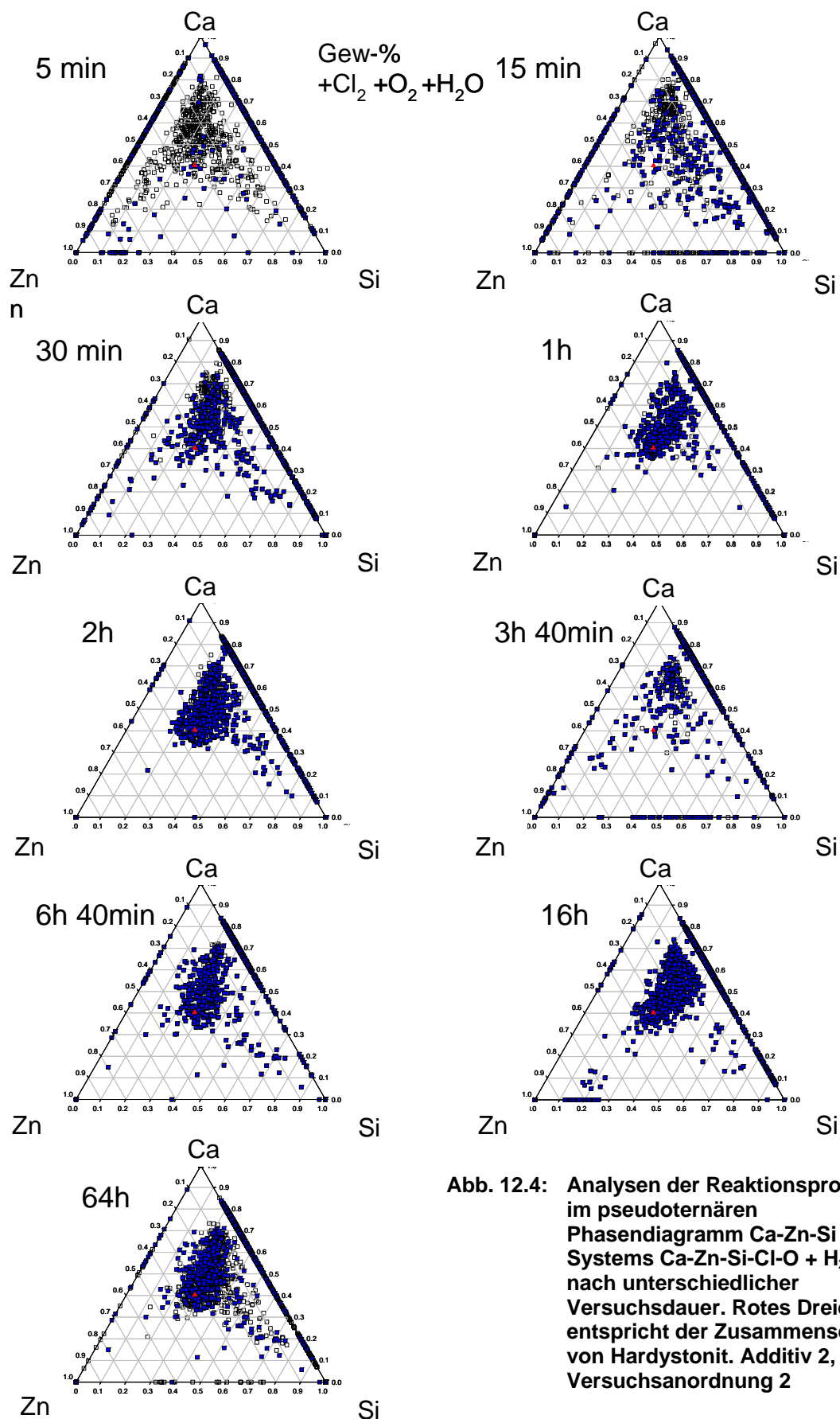
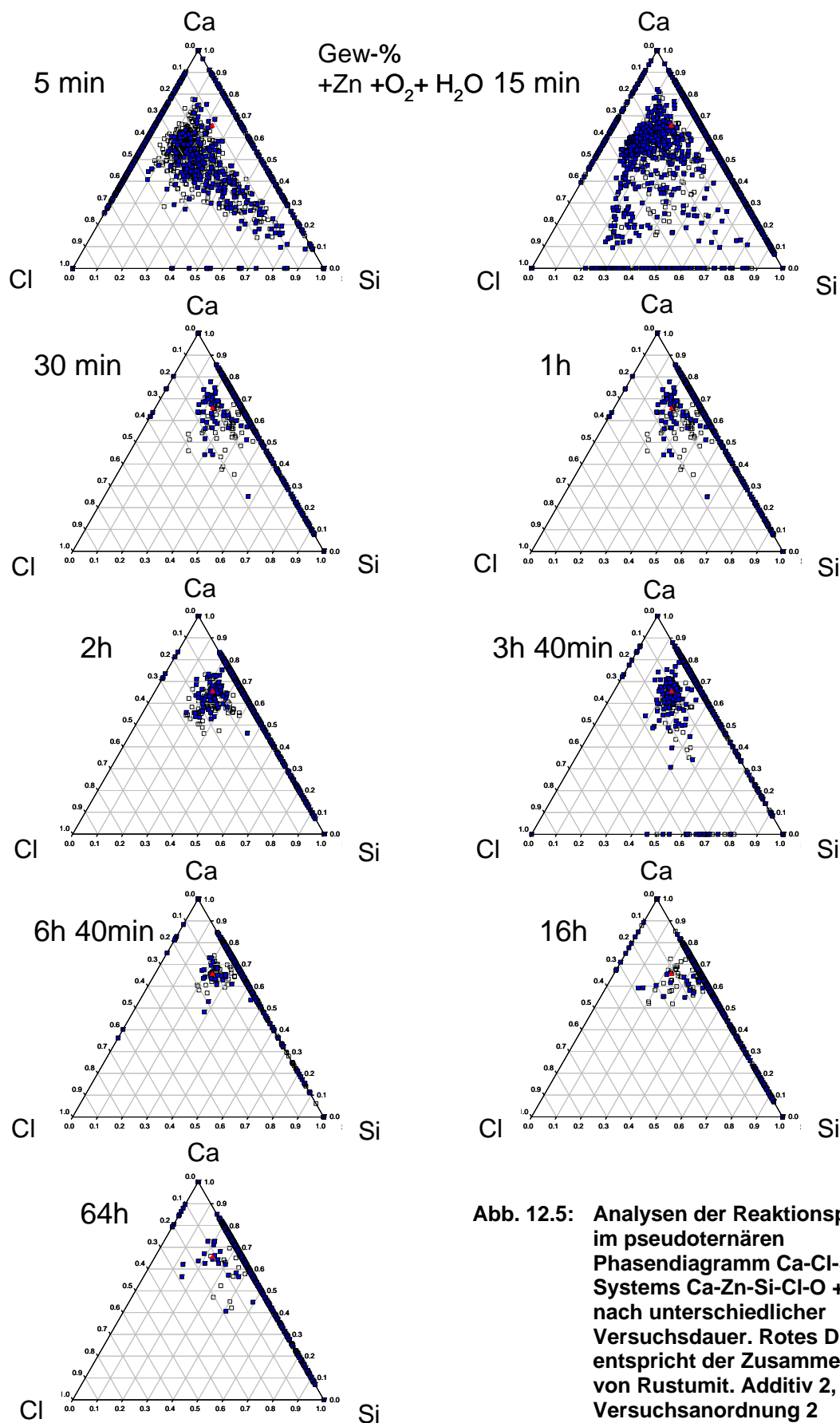


Abb. 12.4: Analysen der Reaktionsprodukte im pseudoternären Phasendiagramm Ca-Zn-Si des Systems Ca-Zn-Si-Cl-O + H₂O nach unterschiedlicher Versuchsdauer. Rotes Dreieck entspricht der Zusammensetzung von Hardystonit. Additiv 2, Versuchsanordnung 2



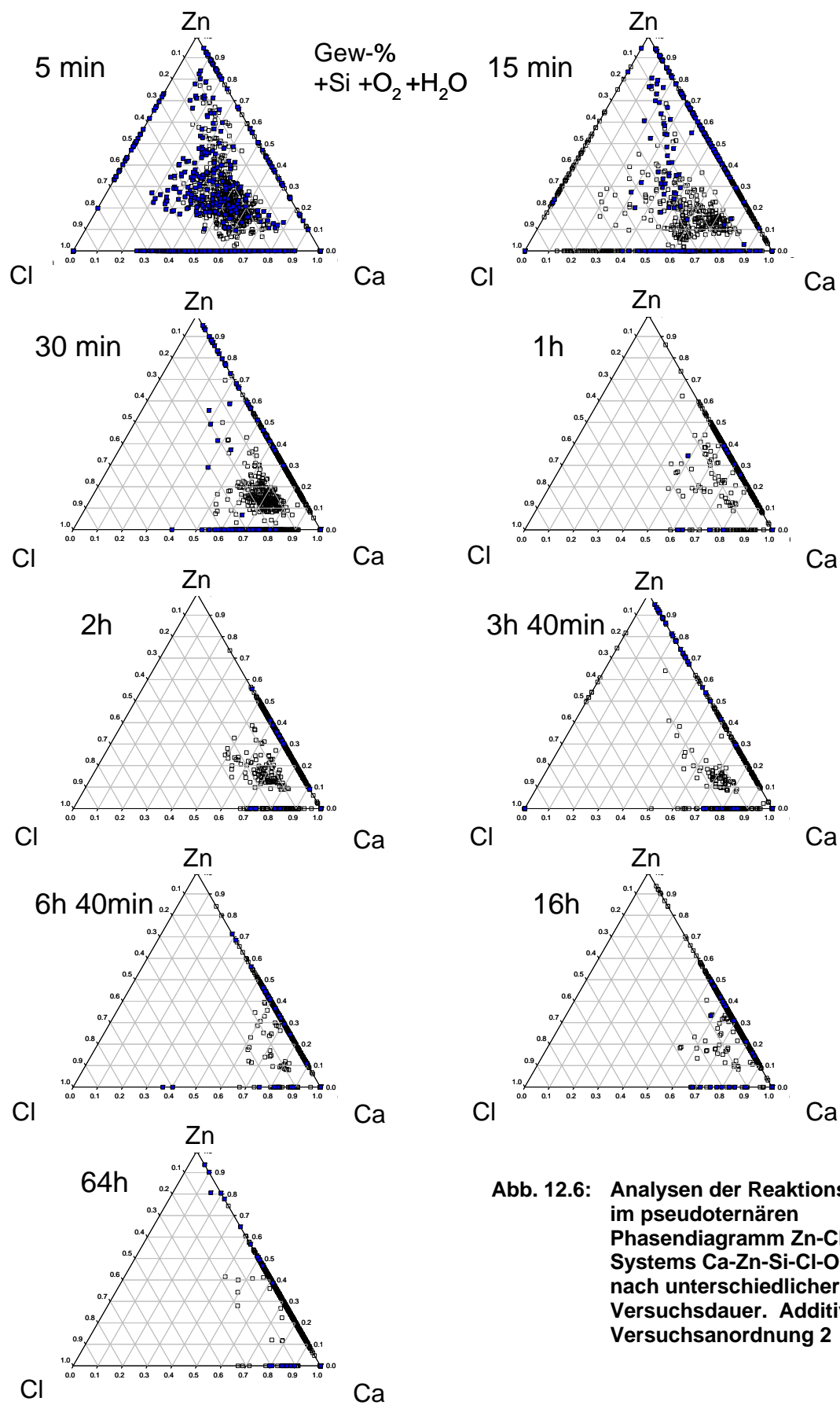


Abb. 12.6: Analysen der Reaktionsprodukte im pseudoternären Phasendiagramm Zn-Cl-Ca des Systems Ca-Zn-Si-Cl-O + H₂O nach unterschiedlicher Versuchsdauer. Additiv 2, Versuchsanordnung 2

Tab. 12.18: EMS-Messungen der natürlichen Minerale aus der Cancrinit-Sodalith-Gruppe

	Sodalith											
	17556		28671		28335		16524		16866		10872	
	Mittelwert aus 45 Analysen	Stabw	Mittelwert aus 19 Analysen	Stabw	Mittelwert aus 30 Analysen	Stabw	Mittelwert aus 27 Analysen	Stabw	Mittelwert aus 28 Analysen	Stabw	Mittelwert aus 15 Analysen	Stabw
Na ₂ O	21,17	1	19,85	0,59	22,3	3,04	20,12	1,46	20,77	1,66	22,15	1,41
MgO	0	0,01	0	0	0	0,01	0	0	0	0,02	0	0,01
Al ₂ O ₃	32,43	0,72	32,95	0,69	32,51	1,01	32,53	0,53	33,77	0,75	32,58	0,53
SiO ₂	38,67	0,66	39,35	0,5	38,9	1,22	38,92	0,5	39,74	0,77	38,93	0,53
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
SO ₃	0,02	0,12	0,09	0,23	0,12	0,15	0,03	0,13	0,03	0,17	0,01	0,02
Cl	7,62	0,12	7,62	0,13	7,36	0,28	7,63	0,16	7,54	0,28	7,61	0,13
K ₂ O	0,01	0,01	0	0,01	0,45	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	0,01	0,02	0,02	0,01	0,06	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03
Fe ₂ O ₃	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,07	0,05	0,09
ZnO	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04
Summe	100,04	1,78	99,98	1,45	101,79	1,99	99,34	1,42	101,96	2,86	101,45	1,98

	Cancrinit				Vishnevit		Afghanit	
	30034		29321		29904		-	
	Mittelwert aus 30 Analysen	Stabw	Mittelwert aus 12 Analysen	Stabw	Mittelwert aus 38 Analysen	Stabw	Mittelwert aus 24 Analysen	Stabw
Na ₂ O	8,48	0,33	9,26	0,29	7,79	0,9	12,51	0,32
MgO	0,01	0,02	0	0	0,01	0,02	0	0,01
Al ₂ O ₃	33,77	0,38	33,72	0,5	35,33	0,87	27,33	0,62
SiO ₂	43,47	0,46	43,84	0,71	42,97	0,78	33,05	0,3
P ₂ O ₅	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
SO ₃	0,93	0,72	0,05	0,18	5,75	0,79	8,21	0,53
Cl	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	4,67	0,06
K ₂ O	0,1	0,08	0	0	6,39	0,6	1,3	0,06
CaO	5,15	0,13	5,3	0,26	1,07	0,8	10,96	0,35
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
MnO	0,02	0,03	0,13	0,05	0,01	0,02	0,01	0,03
Fe ₂ O ₃	0,1	0,05	0,06	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02
ZnO	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03
Summe	92,09	0,79	92,44	0,59	99,42	1,54	98,18	1,36

Stabw.: Standardabweichung

Curriculum Vitae

Von Dipl.-Geol. Jan Peter Pawlowski

Wohnhaft: Münchener Str. 66b, 83022 Rosenheim

Geboren: 12.02.1975 in Rosenheim

Schulausbildung:

1981-1985	Grundschule Rosenheim
1985-1995	Ignaz-Günther-Gymnasium Rosenheim
07/1995	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium:

1995-1998	Studium der Geologie, Universität Freiburg
1998-1999	Studium der Geologie, Trinity-College Dublin/Irland
1999/2002	Studium der Geologie, Universität Göttingen
04/2002	Abschluss: Diplom in Geologie

Berufstätigkeit:

06/2002-12/2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Bayerisches-Geologisches Landesamt
01/2003-09/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Experimentelle Physik, Bereich Photovoltaik, TU Freiberg
10/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Sektion Mineralogie, Petrologie und Geochemie, LMU München, Beginn der Promotion
11/2003-08/2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, ATZ Entwicklungszentrum, Sulzbach-Rosenberg
Seit 10/2006	Angestellter bei Ferchau Engineering GmbH, Niederlassung München